FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

138. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 138

Inhaltsverzeichnis.

Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Zimmermann, G., Zur Kenntnis und Kritik der R_f-Werte in der Papierchromatographie 321

Flaschka, H., Die spezifische Titration von Zink und Cadmium mit Komplexon neben einigen anderen Metall-Ionen 332

Bock, R., und **K.-G. Hackstein,** Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Indium 337

Bock, R., und **K.-G. Hackstein,** Die elektrolytische Abscheidung von Elementen an Quecksilberkathoden. Mit 2 Textabbildungen 339

Zahn, H., und **A. Räuchle,** Über einen papierchromatographischen Nachweis von Methylol-Verbindungen. Mit 1 Textabbildung 357

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde der Universität Rostock (Direktor: Prof. Dr. K. Nehring).

Zur Kenntnis und Kritik der R_f-Werte in der Papierchromatographie.

Von

G. Zimmermann.

(Eingegangen am 11. Februar 1953.)

Einleitung.

Die qualitative Auswertung eines Papierchromatogramms (PC), d. h. die Identifizierung von Substanzen auf dem Papier, ist in erster Linie eine Sache der Trennschärfe. Diese Verhältnisse werden durch die Zahlengröße der R_f-Werte, deren Meßgenauigkeit, sowie Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren widergespiegelt. Deshalb ist der Fragenkomplex „R_f-Werte" einer der wichtigsten in der Papyrographie[10].

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß außer der Ortsfestlegung eines Fleckens auf dem PC, eben durch den R_f-Wert, in manchen Fällen weitere Identifizierungsmöglichkeiten bestehen. Diese zusätzlichen Möglichkeiten ergeben sich durch:

1. Individuelle Farbtönungen der einzelnen Aminosäuren mit Ninhydrin (im Falle von Proteinhydrolysaten).
2. Anwendung spezieller Farbreaktionen.
3. Charakteristische Fleckenformen.
4. „Mitlaufenlassen" der fraglichen Substanz (vgl. aber unten).

Durch Kenntnis und Kombination aller dieser Faktoren kann eine große Sicherheit im Erkennen papierchromatographisch getrennter Substanzen erreicht werden.

Allgemeines zur R_f-Messung und deren Genauigkeit.

Übereinstimmend benutzt man zur Errechnung der von einer Substanz zurückgelegten Strecke den *Schwerpunkt* des Fleckens. Dadurch ist der erste subjektive Fehler gegeben; denn in den seltensten Fällen sind die Flecken kreisrund, zumeist aber elliptisch, oder von noch ganz anderer Gestalt (hufeisenförmig usw.). Besonders deutlich wird das jedoch, wenn man die Fleckenform der Hexonbasen betrachtet, die mit Phenol entwickelt wurden. Gerade hier ist das zu Recht eingeführte Achsenverhältnis (Quotient von Längs- und Querausdehnung eines Fleckens) aufschlußreich. Wie Tab. 1 zeigt, ist die R_f-Messung der Hexonbasen bei Phenolentwicklung beinahe illusorisch.

Tabelle 1.
Die Achsenverhältnisse der Hexonbasen bei Phenol- und PARTRIDGE-*Entwicklung.*

	Absteigend		Aufsteigend	
	Phenol. liquefact.	PARTRIDGE	Phenol liquefact.	PARTRIDGE
Lysin	5—6	1,4—1,7	4—6	1—3
Histidin	7—9	2,8	6—9	
Arginin		1,2—1,3	7,5	

Dagegen sind die neutralen Aminosäuren nach Phenolentwicklung gut auswertbar (Tab. 2).

Tabelle 2. *Die Achsenverhältnisse der neutralen Aminosäuren bei aufsteigender Phenol- und* PARTRIDGE-*Entwicklung.*

	Phenol liquefact.	PARTRIDGE
Cystin	> 1	> 1
Glycin	1,3—2,2	1—1,9
Alanin	2,0—2,3	1—1,2
Valin	2,0—2,3	1—1,2
Leucin	2,3—2,5	1,3—3,1

Kritik.

Diese Achsenquotienten sind selbstverständlich *nicht* als Absolutwerte aufzufassen, jedoch in sich streng vergleichbar, da sie alle erhalten wurden mit der Zylindertechnik nach WILLIAMS u. KIRBY[36], d. h.: die Einzelmessungen liefen alle unter genau gleichen Bedingungen in *einem* Ansatz.

In Übereinstimmung mit K. HEYNS u. Mitarb. geht aus den Tab. 1 und 2 hervor, daß den Flecken der Substanzen mit großen R_f-Werten auch große Achsenverhältnisse zukommen. Andererseits folgerten DEKKER u. RIFFART[9], daß die Fleckengröße dann konstant bleiben soll, wenn sich Proportionalität zwischen Konzentration und adsorbierter (?) Menge auf dem Papier eingestellt hat. Interessant ist nun, daß TISELIUS u. HAGDAHL[33] die gleiche Erscheinung an Säulen beobachtet haben. Dort heißt es: "The fact that the zones do not spread out after the stationary concentration has been reached, makes it possible to use very large columns and thus to effect difficult separations." Danach wäre der Effekt der Fleckenausbreitung mit zunehmendem R_f-Wert als Konzentrationsgefälle zu deuten.

In der Annahme, daß es sich bei der „Papyrographie" um eine Überlagerung von Verteilungs- und Adsorptionserscheinung handelt, ergibt sich ein weiterer interessanter Hinweis aus der Theorie der Säulentechnik auf die Genauigkeit der R_f-Wertmessung.

Auf Grund theoretischer Überlegungen ist der Schluß gezogen worden, daß die Krümmung der Adsorptionsisotherme bei der Elutionsentwicklung zu einer langsameren Wanderung der verdünnteren Zone führt, was eine Ausbreitung der Rückseite jeder Zone zur Folge hat. Dadurch ist ein Trenneffekt oft in Frage gestellt und zudem außerordentlich abhängig von den Absolutmengen der zu trennenden Substanzen. Dies hat dahin geführt, daß man an Säulen dazu übergegangen ist, R_f- und R_l-Werte zu unterscheiden (von f = following und l = leading), wobei die R_l-Werte (unterer scharfer Rand) genauer zu vermessen sind als die R_f-Werte. Man sieht daraus einmal, daß sich die R_f-Wert-Definition bei der Papyrographie und Säulentechnik *nicht* deckt, zum anderen ermuntert das dazu, in Zukunft die vordere Spitze der Flecken zur R_f-Messung zu benutzen. Wenn man ein-und dieselbe Substanz, aber in verschiedener Konzentration, chromatographiert, kann man sich leicht überzeugen, daß die vordere Front der Flecken besser parallel liegt. Durch diese Umstellung der R_f-Messung wäre sehr leicht der Konzentrationseinfluß zu beseitigen.

Naturgemäß finden sich in der Literatur die mannigfachsten Angaben über die Genauigkeit der R_f-Wertmessung. Während manche Angaben unglaublich genau scheinen, scheuen sich andere Autoren nicht, den Nutzen der R_f-Werte überhaupt abzulehnen (DE VERDIER u. AGREN[34], PRATT u. AUCLAIR[29]). Als verbindlich sind die Angaben von BATE-SMITH u. WESTALL[1] sowie KNIGHT[18] zu betrachten, wonach die R_f-Abweichungen doppelter und dreifacher Bestimmungen gewöhnlich 0,04, im Idealfall 0,02, bzw. die Abweichung vom Mittel mit $\pm$ 0,015 Einheiten angesetzt werden. Nach CONSDEN, GORDON u. MARTIN[4] sollen R_f-Streuungen bis 10% möglich sein. Wie von ZIMMERMANN u. NEHRING[38] sowie BERSIN u. MÜLLER[2] beschrieben, ist die Meßgenauigkeit bei der Ring-Papyrographie größer. Die Genauigkeit der *berechneten* R_f-Werte beträgt nach COOK u. LEVY[7] sowie PARDEE[28] 0,04—0,05 Einheiten (bis auf jene Fälle, wo die Abweichungen größer als 0,09 sind!). TISELIUS[32] schrieb kürzlich über die berechneten R_f-Werte: „Die Übereinstimmung ist manchmal zufriedenstellend, manchmal aber nicht." Aber selbst wenn die berechneten Werte (von der Grundlage der Verteilungstheorie ausgehend) besser mit den beobachteten übereinstimmten, wäre das noch kein Beweis für die Richtigkeit der Verteilungstheorie, wie es F. CRAMER[8] annimmt. Die physikalische Chemie liefert zahlreiche Beispiele, daß es sehr gut möglich ist, von gänzlich verschiedenen Grundlagen ausgehend, ein Phänomen rechnerisch annähernd zu überblicken.

Die R_f-Abhängigkeiten und deren Deutung.

Nach dem gegenwärtigen Stand sind für die Zahlengrößen der R_f-Werte folgende Faktoren maßgebend:

1. Die Entwicklungsphase (EP)
2. Die Papiersorte
3. Die Papierfaserrichtung
4. Die Entwicklungsart
5. Die zur Entwicklung benutzte Weglänge
6. Der Abstand von der Startlinie zu EP-Reservoir
7. Die Stoffkonzentration
8. Die Begleitstoffe
9. Die Temperatur.

Beim Arbeiten mit der Tropfmethode[38, 37] zeigte es sich bald, daß allen diesen bekannten Faktoren ein weiterer zugefügt werden mußte. Diese weitere Abhängigkeit ergab sich aus der experimentellen Anordnung, bei der die Entwicklungsphase mit in weiten Grenzen willkürlich wählbarer Geschwindigkeit zugeführt werden kann. Werden nämlich die gleichen Substanzen bei unterschiedlicher Tropfgeschwindigkeit bis auf gleiche oder sehr ähnliche Entfernungen (c-Werte) entwickelt, dann ergeben sich unterschiedliche R_f-Werte. Mit dieser Versuchsanordnung ist der Satz:

Große (kleine) Entwicklungsgeschwindigkeit — große (kleine) R_f-Werte, exakt beweisbar. Dieser Satz ist der Schlüssel für ein Ordnungsprinzip einer Reihe von R_f-Abhängigkeiten, und zwar der im aufgestellten Schema unter 2.—6. genannten. Jedoch schreiben G. N. Kowkabany u. H. G. Cassidy[19] in ihrer Arbeit: "... the rate of flow of developer does not influence R_f-values significantly." Offenbar urteilten R. H. Müller u. Doris L. Clegg[25] ähnlich. An anderer Stelle heißt es allerdings: "Of fundamental importance to the method are the factors that influence the movement of the mobile phase." In der Tat ist es so, daß die von den genannten Autoren benutzte Methodik zur Beantwortung der Fragestellung nicht ausreicht.

Zu 1. Die Abhängigkeit von der Entwicklungsphase.

Außer dem grundlegenden Einfluß der gewählten EP, die allein die *Größenordnung* der R_f-Quotienten festlegt, sollen die genannten Punkte der Reihe nach abgehandelt werden.

Zu 2. Die Abhängigkeit von der Papiersorte.

Die unterschiedliche Beschaffenheit der Papiersorten, wie Dicke, Faserdichte, Aschengehalt und Oberflächenbeschaffenheit, ist ausschlaggebend für die Saugleistung, d. h. für die Geschwindigkeit der Ausbreitung der mobilen Phase.

Wendet man den Satz: Große (kleine) Entwicklungsgeschwindigkeit — große (kleine) R_f-Werte, an, dann hieße das, daß ein weiches (hartes) Papier mit großer (kleiner) Entwicklungsgeschwindigkeit große (kleine) R_f-Werte liefern müßte. Das entspricht in der Tat den Beobachtungen, wie es sich in eigenen (Tab. 3) und fremden Messungen immer wieder bestätigt hat.

Danach zeigt das härtere Papier den eindeutig erniedrigten R_f-Wert. Damit wird die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der mobilen Phase über den gesamten Entwicklungsprozeß hinweg wichtig. Tatsächlich haben sich mit diesem Gegenstand schon die Capillaranalytiker befaßt, und Wo. Ostwald[27] schuf für den capillaren Aufstieg das Exponentialgesetz $S = k \cdot t^m$, worin S = Steighöhe, t = Zeit

Tabelle 3. *Vergleich von R_f-Werten an den Papiersorten 3 m (mittelweich) und 388 h (hart), Gessner u. Kreuzig.*

Aminosäure	3 m	388 h	Aminosäure	3 m	388 h
a) Absteigend entwickelt mit Gemisch nach PARTRIDGE.					
Cystin	0,07	0,06	Tyrosin	0,45	0,35
Glycin	0,24	0,19	Asparaginsäure	0,21	0,17
Alanin	0,29	0,22	Lysin	0,15	0,10
Valin	0,47	0,40	Arginin	0,24	—
b) Aufsteigend entwickelt mit Phenol. liquefact.					
Cystin	0,17	0,12	Tyrosin	0,48	0,46
Glycin	0,25	0,18	Glutaminsäure	0,26	0,24
Alanin	0,49	0,48	Asparaginsäure	0,17	0,14
Valin	0,71	0,68	Lysin	0,31	0,21
			Histidin	0,43	0,31

und k und m = Konstanten bedeuten. Wie dann später LUCAS[23]* zeigte, gehen als funktionelle Größen noch Viscosität und Dampfdruck des Gemisches ein. Diese Einflüsse fallen jedoch fort bei Betrachtung der Verhältnisse unter Benutzung des jeweils gleichen Entwicklers, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß sich tatsächlich im Verlaufe des Entwicklungsprozesses die Zusammensetzung der EP *nicht* ändert. Von diesem Gesichtspunkt aus ist das oft beschriebene längere Einhängen der Papierstreifen in die feuchte Kammer vor dem eigentlichen Prozeß („equilibration") zu betrachten.

Eigene vergleichende Messungen zur Gleichgewichtseinstellung liegen nicht vor. Wenn man jedoch die von KOWKABANY u. CASSIDY[19] mitgeteilten Werte (Tab. 4) vergleicht, dann kann man sich ihrer Kritik** nur ungern anschließen.

Tabelle 4. *R_f-Werte bei verschieden langer Gleichgewichtseinstellung.*

Abstand der aufgesetzten Analysentropfen (in cm) von der Oberfläche der EP	6 Tage	1,5 Std	Temperatur 24° C
0,6	0,33	0,35	R_f-Werte,
4,0	0,29	0,26	gemessen
7,0	0,24	0,17	an Valin
10,0	0,17	0,11	

Wenn man die Weg-Zeit-Bestimmung am Papier vornimmt, dann zeigt sich, daß die Geschwindigkeit am Anfang sehr groß ist, dann sehr schnell abfällt und schließlich nahezu linear wird (Tab. 5 und 6).

* Tatsächlich wäre es an der Zeit, daß einmal ein eingehendes Studium der ältesten und heute fast unbeachteten Literatur über die Chromatographie unternommen würde[3a]. So ist es beispielsweise verblüffend zu wissen, daß die Arbeiten SCHÖNBEINS das Interesse EMIL FISCHERS erregten, der die Trennung von Na und Ba (!) an Säulen von dicht gepackten Filtrierpapierrollen (Chromatopile!) untersuchte (E. FISCHER u. E. SCHMIDMER[11a]).

** "It would appear that the R_f-value as determined in the standard manner (Methode nach L. ROCKLAND u. M. DUNN[30]) is not greatly affected by long equilibration . . ."

Tabelle 5. *Geschwindigkeitsverteilung bei der Tropfmethode und bei absteigender Entwicklung am Papier Gessner & Kreuzig 3 mittel; entwickelt mit Gemisch nach* PARTRIDGE.

Die EP durchläuft cm	Beim Ring-PC		Beim Streifen-PC absteigend in min
	am Schenkel *a* in min	am Schenkel *b* in min	
3	7	9	22
6	35	52	55
9	75	94	96

Tabelle 6. *Geschwindigkeitsverteilung am Papier 3 mittel bei absteigender Entwicklung* (PARTRIDGE-*Gemisch*).

Die EP durchläuft cm	3	6	9	12	15	18	21	30	
in min	22	55	96	145	204	267	351	604	(= $10^h4'$)

Die unterschiedliche Geschwindigkeit an Schenkel *a* und *b* (elliptische Ausbreitung) eines Ringchromatogramms, als Ausdruck der Faserrichtung, bedingt tatsächlich etwas verschiedene R_f-Werte an den kleinen und großen Ellipsenachsen. Die bedeutend größere Anfangsgeschwindigkeit beim Ring-PC ist der Grund dafür, daß die R_f-Werte bei der Tropfmethode größer sind als bei anderen Methoden. Das trifft jedoch ausgeprägt nur für die Substanzen zu, die kleine Strecken durchlaufen (also kleine R_f-Werte haben), d. h. deren Wege auf der Strecke der großen Anfangsgeschwindigkeit liegen (Cystin, Hexonbasen usw.). Dagegen gleichen sich die R_f-Werte der weitlaufenden Substanzen (z. B. Phenylalanin, Leucin), die also schon in den Bereich der linearen Geschwindigkeitsverteilung hineingelangen, den Werten an, die man bei anderen Techniken beobachtet.

Die bei jeder papierchromatographischen Methode große Anfangsgeschwindigkeit führt zu den Anomalien bei Beginn der Entwicklung. Diese Erscheinungen sind jedoch auf Grund des Satzes: Große Entwicklungsgeschwindigkeit — große R_f-Werte leicht zu verstehen (vgl. unten).

Selbstverständlich ist die Güte eines Chromatographiepapiers nicht *nur* eine Sache der Sauggeschwindigkeit. Aber die weiterhin bemerkenswerten Faktoren dürften weniger auf die R_f-Werte als vielmehr in ganz anderem Zusammenhang Bedeutung haben. Ein wesentlicher Punkt der als „inerte" Faktoren bezeichneten ist der Aschengehalt. Man muß jedenfalls damit rechnen, daß bei wenig entaschten Sorten *Austausch*vorgänge auftreten können. Wie sich zeigte, läßt sich ein unentaschtes Papier in einer Beziehung recht vorteilhaft verwenden. Die bei Ninhydrineinwirkung auf die Aminosäuren im Papier erzielbaren Farbnuancen, die außer den R_f-Werten ein wertvolles Mittel zur Identifizierung darstellen, sind bei unentaschten Sorten am ausgeprägtesten und beständigsten*. Deutbar ist der Effekt im Sinne einer Schwermetall-Komplexsalzbildung nach TH. WIELAND[35], der fand, daß z. B. bei Gegenwart von Cu^{++} eine rubinrote, mit Cd^{++} eine ziegelrote Färbung entsteht.

Mit dem Aschengehalt hängen die Fragen der Papiervorbehandlung eng zusammen. Allgemein gilt, daß schnellsaugende Sorten und solche, die bei der Fabrikation mit HCl und HF behandelt wurden, meist weniger scharf begrenzte Flecken geben als langsamer chromatographierende[20, 21].

* Über die Konservierung von Papierchromatogrammen siehe E. KAWERAU u. TH. WIELAND[17a].

Zu 3. Die Abhängigkeit von der Papierfaserrichtung.

Auf Grund des Geschwindigkeitseffektes ist es leicht erklärbar, daß „die Faserrichtung des Papieres einen wesentlichen Einfluß auf den R_f-Wert ausübt“[15]. Man vergleiche die Geschwindigkeitsverteilung an der großen und kleinen Ellipsenachse eines Ring-PC! Wenn die EP quer zur Faserrichtung läuft, wurden um 10—25% kleinere R_f-Werte beobachtet. Der Einfluß der Faserrichtung hat natürlich besondere Bedeutung für die zweidimensionale Papyrographie. Neuerdings gibt Schleicher u. Schüll in den Sorten 2043 die Faserrichtung als Wasserzeichen an.

Zu 4. Die Abhängigkeit von der Entwicklungsart.

Die Abhängigkeit von der Entwicklungs*art*, d. h. ob auf- oder absteigend, oder ob die Ring-Methode angewandt wird, ist m. W. in der Literatur nur einmal nicht bemerkt worden[11]. Es bestehen jedoch ohne jeden Zweifel Unterschiede, die auch ohne jede Schwierigkeit einer Erklärung zugänglich sind.

Die entgegen der Erdgravitation *aufwärts* entwickelnde Technik hat eine kleinere Entwicklungsgeschwindigkeit zur Folge, als es bei der *abwärts* gerichteten Methode der Fall ist. Die abwärts entwickelten Substanzen laufen deshalb um einen kleinen Betrag schneller, ihr R_f-Wert ist um einen kleinen Betrag größer. Tab. 7 bringt eine Auswahl eigener Messungen.

Tabelle 7. *Vergleich der R_f-Werte bei auf- und absteigender Entwicklung. Papier 388h (Gessner & Kreuzig). Entwicklungsphase nach* Partridge.

Aminosäure	aufsteigend	absteigend	Aminosäure	aufsteigend	absteigend
Cystin	0,05	0,06	Glutaminsäure	0,18	0,26
Glycin	0,16	0,19	Asparaginsäure	0,13	0,17
Alanin	0,20	0,22	Prolin	0,23	0,28
Valin	0,39	0,40	Methionin	0,38	0,47
Leucin	0,64	—	Lysin	0,08	0,10
Tyrosin	0,33	0,35	Histidin	0,11	0,12

Die besonderen Verhältnisse bei der Ring-Papyrographie sind bereits oben zur Sprache gekommen.

Zu 5. Die Abhängigkeit von der zur Entwicklung benutzten Weglänge.

Ob der R_f-Wert von der zur Entwicklung benutzten Weglänge abhängt, ist bisher in der Literatur kaum zur Sprache gekommen. Govindarajan u. Sreenivasaya[14] berichteten einmal über diesen Punkt, ohne auf eine Erklärung einzugehen. Die Tab. 8 bringt eine Zusammenstellung der von den genannten Autoren gegebenen Daten.

Tabelle 8. *Vergleich der R_f-Werte am Kurz- und Langstreifen. Entwickelt mit* Partridge*-Gemisch.*

Aminosäure	R_f-Werte	
	am Kurzstreifen	am Langstreifen
Glycin	0,34	0,2
Glutaminsäure	0,45	0,26
Methionin	0,62	0,48
Tryptophan	0,64	0,53
Phenylalanin	0,68	0,6
Leucin	0,69	0,66

Bei einem aus äußeren Gründen unterbrochenen Ring-PC, das also nur bis zu einem kleinen c-Wert entwickelt war, ergab sich überraschend, daß die Leucin-Bande direkt auf der Entwicklungsfront saß. Es wurde daraufhin die in Tab. 9 protokollierte Meßreihe angesetzt, um die Frage $R_f = f(c)$, worin c = Entwicklungsweglänge bedeutet, zu klären.

Zur Erläuterung der Tab. 9: Der Ansatz 3a (in der Spalte Lfd. Nr.) bedeutet, daß auf dem a_1-Schenkel (große Ellipsenachse) des Ring-PC die Leucin-Bande 57 mm, die EP dagegen 65 mm (= c-Wert) gelaufen ist. Die in der Spalte Lfd. Nr. stehenden $a(b)$-Ansätze sind solche, bei denen nur bis zu kleinen (großen) c-Werten entwickelt wurde; die dazu gehörigen R_f-Werte sind groß (klein).

Kritik: Der R_f-Wert = 1 tritt in den Fällen 1a und 4a deshalb nicht auf, weil die Bande eine Eigenausbreitung hat und zudem an der Bandenmitte gemessen wird. Das R_f-Mittel aller lang- (kurz-) entwickelten Ring-PC ist bei einem durchschnittlichen c-Wert von 157,4 mm (60,92) = 0,773 (0,895).

Tabelle 9*. *Die Abhängigkeit der R_f-Größen von der Entwicklungs-Weglänge. (Gemessen an Leucin; entwickelt mit Gemisch nach* PARTRIDGE.)

Lfd. Nr.	a_1	a_2	b_1	b_2	R_f a_1	R_f a_2	R_f b_1	R_f b_2	R_f-Mittel
1a	Die Leucinbande ist direkt mit der Entwicklungsfront gelaufen.								0,945
c	53	57	51	51					
(1b)	119	124	106	109	0,758	0,785	0,757	0,757	0,764
c	157	158	140	144					
2a	86	85	83	82	0,811	0,825	0,847	0,846	0,832
c	106	103	98	97					
(2b)	—	126	123	—	—	0,782	0,783	—	0,782
c	—	161	157	161					
3a	57	54	53,5	50	0,877	0,844	0,863	—	0,861
c	65	64	62	—					
(3b)	122	144	65	53	0,787	0,786	0,761	0,777	0,777
c	155	145	138	132,5					
4a	Wie unter 1a ist Leucin direkt mit der Entwicklungsfront gelaufen.								0,945
(4b)	—	—	111	118	—	—	0,776	0,766	0,771
c	197	197	143	154					

* Die Beschreibung der Meßtechnik eines Ring-PC ist bei ZIMMERMANN u. NEHRING[37, 38] nachzulesen.

Demnach besteht in der Tat eine Abhängigkeit von der Entwicklungslänge in völliger Übereinstimmung mit der in vorliegender Arbeit entwickelten Theorie. Dieser Sachverhalt leuchtet ohne weiteres ein bei Betrachtung der Tab. 5 und 6. Nach BUCH, MONTGOMERY und PORTER verursachen Differenzen der c-Werte von 5—10 cm R_f-Veränderungen von 0,05 Einheiten und mehr[3]. Das ist der Grund, warum bei der quantitativen Auswertung eines Papyrogramms nach der Fleckengröße FISHER, PARSON u. MORRISON[12] sowie SEILER, SORKIN u. ERLENMEYER[31] finden, daß es notwendig ist, bis zu stets gleichbleibender Weite zu entwickeln (vgl. oben, Zusammenhang von Fleckengrößen und Weglänge). Gleichzeitig sind die in Tab. 9 zusammengestellten Ansätze zur Vermessung der Bandenausbreitung herangezogen worden. Die Meßwerte bringt Tab. 10.

Tabelle 10. *Gesetzmäßigkeiten der Bandenausbreitung beim Ring-PC. Gemessen am Leucin.*

Lfd. Nr.	Konzentration mg/1 ml	ml aufgetragen	Absolutmenge in μg	Laufstrecke kurz	Laufstrecke lang	Bandenbreite in mm
1a	20	0,005	100	+		6
1b	20	0,005	100		+	10
2a	20	0,01	200	+		6
2b	20	0,01	200		+	12
3a	40	0,005	200	+		5
3b	40	0,005	200		+	12
4a	40	0,01	400	+		6
4b	40	0,01	400		+	14

Ergebnis: Die Bandenbreite ist in erster Linie eine Funktion der Weglänge der EP (vgl. oben). Bei Verdoppelung von Absolutmenge sowie Konzentration ändert sich die Bandenbreite am Ring-PC nur geringfügig.

Andererseits kann man aus den Befunden der Tab. 9 den Schluß ziehen, daß die einzelnen Aminosäuren gemeinsam und sehr schnell beim Entwicklungsprozeß starten und sich erst im Verlaufe des Geschwindigkeitsabfalles, nach anwachsenden R_f-Werten hin, zu trennen beginnen. Das wäre auch eine Erklärung dafür, daß die Längsausbreitung der Ninhydrinflecken keineswegs vorbestimmt ist durch den Durchmesser des aufgesetzten Analysentropfens, wenn man annimmt, daß die in jedem winzigen Flächenelement des Analysentropfens sitzende Vielzahl von Substanzen zunächst zusammengeschoben werden.

Zu 6. Die Abhängigkeit vom Abstand von Startlinie zum EP-Reservoir.

Dieses merkwürdige Abhängigkeitsverhältnis, das schon aus den Zahlenwerten der Tab. 4 nach Messungen von Kowkabany u. Cassidy[19] hervorgeht, ist von einer Reihe anderer Autoren ebenfalls vermerkt worden. Gordon, Martin u. Synge[13] haben den Sachverhalt offenbar zuerst beschrieben[6]. In der deutschen Literatur ist von Heyns u. Walter[16] darauf hingewiesen worden. Diese Situation ist wiederum leicht und zwanglos vom Standpunkt der Geschwindigkeitsverteilung aus zu deuten. Wir wollen uns den einfachen Fall der Aufwärtsentwicklung betrachten. Wenn, angenommen, die Startlinie 10 cm über der EP liegt, dann ist deren Geschwindigkeit bereits erheblich gesunken, bevor der Analysentropfen überströmt wird. In diesem Falle müssen die R_f-Werte kleiner ausfallen im Vergleich zu einer Startlinie, die etwa nur 1—2 cm über der EP liegt.

Zu 7. Die Abhängigkeit von der Stoffkonzentration.

Hierüber ist oben schon das wesentliche mitgeteilt worden. Man wird sich bei der Zusammenfassung dieser Verhältnisse der von Lindstedt[22] gefaßten Formulierung anschließen: "Too high concentrations cause too high R_f values and vigorous trailing of the spots. For a solution of unknown strength, several chromatograms with different dilutions must sometimes be run."

Zu 8. Die Abhängigkeit von den Begleitstoffen.

Man ist sich einig, daß ein großer Ballast von anorganischen Salzen stört. Consden, Gordon u. Martin[5] und nach ihnen eine Reihe anderer Forscher haben deshalb Apparaturen zur elektrolytischen Entsalzung beschrieben. Indessen können bei Anwendung dieses Verfahrens Zersetzungen vor sich gehen, wie erst kürzlich Moore u. Stein[24] schrieben. Es ist auch anzunehmen, daß Einflüsse der Aminosäuren untereinander bestehen. Ferner wird es nicht gleichgültig sein, ob eine analysenreine Aminosäure für sich allein oder die Gemeinschaft von Aminosäure-

Spektrum + Hydrolysenschmutz + Salze und dergleichen chromatographiert werden. Es ist deshalb die oft geübte Technik des „Mitlaufenlassens" einer fraglichen Substanz neben dem aufzuklärenden Papyrogramm mit größter Vorsicht zu bewerten; denn es wird sich in den seltensten Fällen um *streng vergleichbare Prozesse* handeln. Ob und wann der Kunstgriff einzusetzen ist, bedarf von Fall zu Fall der kritischen Entscheidung des Experimentators.

Verfasser erblickt die Lösung in folgendem: Es wird das infolge seiner Gelbfärbung mit Ninhydrin immer sichtbare Prolin als markierende Aminosäure benutzt. Nach Vermessung des Papyrogramms und Errechnung der R_f-Werte kann ohne Schwierigkeit der *ideale* Prolin-R_f-Wert (Eichmessung) mit dem gefundenen *realen* verglichen werden. Erhält man beispielsweise das Ergebnis, daß der reale Prolinwert um 10% zu niedrig liegt, dann sind diese minus 10% bei allen realen Quotienten zu berücksichtigen. Voraussetzung für diesen Vorschlag ist, daß sich die Einflüsse der Begleitkomponenten auf alle Aminosäuren im qualitativ wie quantitativ gleichen Sinne auswirken.

Ein Proteinhydrolysat oder eine Fraktion mit wenig oder gar keinem Prolin, ist dann einfach mit Prolin zu markieren. Man hat dadurch eines erreicht: Die markierende Aminosäure unterliegt unter streng vergleichbaren Bedingungen demselben realen Prozeß.

Ob und in welcher Weise sich die Aminosäuren untereinander in ihren Laufstrecken stören, ist sehr schwer zu beweisen, da zur Entscheidung dieser Frage eine Vielzahl von Reihenmessungen angestellt werden müßte. Tab. 11 bringt ein Beispiel, in welcher Weise diese Frage angegangen werden könnte. Die Meßwerte sind vergleichbar, da nach dem Zylinderverfahren gearbeitet wurde. Der „Standard-R_f" ist der Eichwert. Unterstrichen sind die Abweichungen > 0.02 Einheiten.

Tabelle 11.

Zur Frage des Einflusses der Aminosäuren untereinander auf die R_f-Werte.
Aufsteigend entwickelt mit Phenol. liquefact. Papier 3 m.

Gemeinsam entwickelt	R_f beobachtet	Standard-R_f	Gemeinsam entwickelt	R_f beobachtet	Standard-R_f
a) Gly.	0,24	0,25	c) Val	0,70	0,71
Al.	0,48	0,49	Asp.	0,24	0,17
Gly.	*0,35*		Val.	0,72	
Val.	0,72	0,71	Tyr.	0,59	0,58
Gly.	*0,33*		Val.	nicht getrennt	
Tyr.	0,51	0,58	Meth.		
Gly.	nicht getrennt		d) Tyr.	0,57	0,58
Glut.			Cyst.	0,17	0,17
b) Al.	*0,52*	0,49	Tyr.	0,59	
Leuc.	0,76	0,75	Lys.	0,31	0,31
Al.	nicht getrennt		Tyr.	*0,61*	
Tyr.			Meth.	0,77	0,74

Kritik zur Tab. 11: Natürlich erlauben diese wenigen Zahlen noch keine bündigen Aussagen; es sollte auch mehr der Weg angedeutet werden, auf dem, von Zweistofftrennungen ausgehend, nach und nach immer mehr Komponenten einbezogen werden müßten. Doch kann man sich dem Eindruck nicht entziehen, als ob bei Substanzen mit auseinanderliegenden R_f-Werten ein gewisses „Angleichen" erfolgte.

Zu 9. Die Abhängigkeit von der Temperatur.

Soweit sich überblicken läßt, wird die Temperaturfrage in der Praxis unterschiedlich bewertet. Einerseits sind temperaturkonstant gesteuerte Räume beschrieben[17], andererseits kann man folgendes lesen: "Chromatograms run in an ordinary laboratory, without taking special care to maintain constant temperature, did not differ very much from those run in the thermostat room"[22].

Nach den hier entwickelten Vorstellungen wird man die Temperatur in erster Linie als Variable der Viscosität des Entwicklers in Rechnung setzen müssen. Im Zusammenhang mit der Gleichgewichtseinstellung wird weiterhin die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks sowohl der am Boden der feuchten Kammer befindlichen Phase, wie der des Entwicklers zu berücksichtigen sein. Aus diesen Gründen wird man für jedes gewählte Gemisch andere Verhältnisse zu erwarten haben. Richtungweisend ist demnach der Temperaturgang der Viscosität des gewählten Entwicklers. Nicholas u. Rimington[26] beobachteten z. B. bei einem Lutidin-Wasser-Gemisch (3:2) und 21° C keine R_f-Differenzen. Kowkabany u. Cassidy[19] fanden bei 1—4° und 25° C nur dann Differenzen, wenn der organische Anteil (Collidin-Lutidin, 1:1) am Entwickler (der Rest ist Wasser) kleiner als 65% wurde.

Ausblick.

Das Kapitel „R_f-Werte" ist derart komplex, daß verschiedene Autoren mit einiger Berechtigung den Nutzen der R_f-Messung überhaupt in Frage stellten. Hier bedeutet die mit der Tropfmethode erhaltene Beziehung von R_f-Wert zur Entwicklungsgeschwindigkeit für eine Reihe von Abhängigkeiten, wie: Papiersorte, Papierfaserrichtung, Entwicklungsart, Streifenlänge und Abstand des Startfleckens vom Niveau der EP, ein logisches Ordnungsprinzip, das die bisherigen Beobachtungen zwanglos und widerspruchsfrei umfaßt.

Die R_f-Abhängigkeiten von den verschiedensten Faktoren sind deshalb angenähert durch die Formel:

$$R_f = f\,(\mathrm{EP}, v, T),$$

worin EP = Entwicklungsphase, v = Geschwindigkeit des Entwicklungsprozesses, T = Temperatur, ausdrückbar.

Damit erscheint das Problem sehr viel übersichtlicher.

Literatur.

[1] Bate-Smith, E. C., u. R. G. Westall: Biochim. biophysica acta (Amsterdam) **4**, 427 (1950). — [2] Bersin, Th., u. A. Müller: Helv. chim. Acta **35**, 475 (1952); vgl. diese Z. **137**, 443 (1952/53). — [3] Buch, M. L., R. Montgomery u. W. L. Porter: Analyt. Chemistry **24**, 489 (1952). — [3a] Cassidy, H. G.: „Adsorption and Chromatography", Inters. Publ., New York & London 1951; vgl. auch Endeavour, Bd. X, Nr. 40, 222 (1951). — [4] Consden, R., A. H. Gordon u. A. J. P. Martin: Biochem. J. **38**, 224 (1944). — [5] Consden, R., A. H. Gordon u. A. J. P. Martin: Biochem. J. **41**, 590 (1947). — [6] Vgl. auch Consden, R., A. H. Gordon u. R. L. M. Synge: Biochem. J. **38**, 224 (1944). — [7] Cook, A. H., u. A. L. Levy: J. chem. Soc. **1950**, 646, 651. — [8] Cramer, F.: „Papierchromatographie", S. 17, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.), 1952. — [9] Dekker, P., u. W. Riffart: Chemiker-Ztg. **74**, 273 (1950). — [10] Dent, C. E.: Biochem. J. **41**, 240 (1947); vgl. diese Z. **132**, 2 (1951);

135, 207 (1952). — [11] Felix, K., H. Fischer, A. Krekels u. H. M. Rauen: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 286, 72 (1950). — [11a] Fischer, E., u. E. Schmidmer: Liebigs Ann. Chem. 272, 156 (1892); vgl. diese Z. 32, 317 (1893). — [12] Fisher, R. B., D. B. Parsons u. G. A. Morrison: Nature (London) 161, 764 (1948); vgl. diese Z. 136, 434 (1952). — [13] Gordon, A. H., A. J. P. Martin u. R. L. M. Synge: Biochem. J. 37, Proc. XIII (1943). — [14] Govindarajan, V. S., u. M. Sreenivasaya: Current Sci. 19, 39 (1952). — [15] Heyns, K., u. W. Walter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 287, 18 (1951). — [16] Heyns, K., u. W. Walter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 287, 16/17 (1951). — [17] Heyns, K., u. G. Anders: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 287, 3, 18 (1951). — [17a] Kawerau, E., u. Th. Wieland: Nature 168, 77 (1951). — [18] Knight, C. A.: J. biol. Chemistry 190, 753 (1951). — [19] Kowkabany, G. N., u. H. G. Cassidy: Analyt. Chemistry 24, 643 (1952). — [20] Kowkabany, G. N.: Thesis. Yale Univ. 1949, zitiert nach [19]. — [21] Kowkabany, G. N., u. H. G. Cassidy: Analyt. Chemistry 22, 817 (1950); vgl. diese Z. 135, 60 (1952). — [22] Lindstedt, P.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) 4, 448 (1950). — [23] Lucas, R.: Kolloid-Z. 23, 15 (1918). — [24] Moore, S., u. W. H. Stein: J. biol. Chemistry 190, 103 (1951); vgl. diese Z. 136, 371 (1952). — [25] Müller, R. H., u. Doris L. Clegg: Analyt. Chemistry 23, 403 (1951). — [26] Nicholas, R. E. H., u. C. Rimington: Biochem. J. 48, 306 (1951). — [27] Ostwald, Wo.: Kolloid-Z. 2, Suppl. II, XX (1907/08); d. Chem. Zbl. 79, I, 1356 (1908); vgl. diese Z. 47, 501 (1908). — [28] Pardee, A. B.: J. biol. Chemistry 190, 757 (1951). — [29] Pratt, J., u. J. L. Auclair: Science 108, 213 (1948). — [30] Rockland, L., u. M. Dunn: Science 109, 539 (1949); vgl. diese Z. 135, 59 (1952). — [31] Seiler, H., E. Sorkin u. H. Erlenmeyer: Helv. chim. Acta 35, 120 (1952); vgl. diese Z. 137, 124 (1952/53). — [32] Tiselius, A.: „Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Chromatographie", Endeavour, Bd. XI, Nr. 41, 5 (1952). — [33] Tiselius, A., u. L. Hagdahl: Acta chem. scand. (Kopenhagen) 4, 394 (1951). — [34] de Verdier, C. H., u. G. Ågren: Acta chem. scand. (Kopenhagen) 2, 783 (1948). — [35] Wieland, Th.: Fortschr. chem. Forsch. 1, 223/4 (1949). — [36] Williams, R. J., u. Helen Kirby: Science 107, 481 (1948); vgl. diese Z. 135, 59 (1952); 136, 281 (1952). — [37] Zimmermann, G.: Chem. Techn. 4, 149 (1952). — [38] Zimmermann, G., u. K. Nehring: Angew. Chem. 63, 556 (1951); vgl. diese Z. 136, 433 (1952).

Dr. G. Zimmermann, Rostock, Chemisches Institut der Universität, Organische Abteilung.

Die spezifische Titration von Zink und Cadmium mit Komplexon neben einigen anderen Metall-Ionen.

Von

H. Flaschka.

(Eingegangen am 27. Februar 1953.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit [1] wurde die Möglichkeit angedeutet, Formaldehyd einer komplexometrischen Titration zuzuführen. Nach Feigl [2] reagiert das im Nickeltetracyanid vorhandene Cyan mit Formaldehyd unter Bildung von Glykolsäurenitril. Die bei dieser Reaktion frei werdende äquivalente Nickelmenge sollte mit Komplexon titriert werden. Trotz weiter Variation der Versuchsbedingungen ist es jedoch nicht

gelungen, ein brauchbares Verfahren zu erarbeiten, da selbst nach langem Kochen die Umsetzung nicht quantitativ war. Es wurde daher versucht, an Stelle der Nickelverbindung die entsprechenden Komplexe anderer Metalle, in denen das Cyan weniger fest gebunden ist, heranzuziehen. Eine Möglichkeit scheinen hierzu Zink und Cadmium zu bieten. Wenngleich die in dieser Richtung unternommenen Versuche bisher noch zu keinem voll befriedigendem Resultat geführt haben, so ergab sich aus der Zersetzung der Polycyanidkomplexe des Zinks und Cadmiums mittels Formaldehyd ein sehr günstiger Weg, diese beiden Metalle neben einigen anderen Kationen ohne besondere Trennungsverfahren direkt zu titrieren. Man führt z. B. Zink und Nickel in die Polycyanide über und setzt anschließend Formaldehyd zu. Dann reagiert nur der Überschuß an Cyanid und der ans Zink gebundene Anteil, während das Nickel maskiert bleibt. Das frei gewordene Zink läßt sich alsdann in bekannter Art gegen Erichromschwarz T titrieren[3].

Während der experimentellen Durchführung dieser Arbeit erschien eine Publikation von Kinnunen und Merikanto[4], die das Prinzip der Cyanidzersetzung für den speziellen Fall der Zinkbestimmung neben Kupfer in Messing und Zinkschlacken angewendet haben. Die so durchgeführten Analysen zeichnen sich durch Schnelligkeit und sehr hohe Genauigkeit aus.

Experimentelles.

Lösungen und Reagenzien: Komplexonlösung 0,100 m. 37,22 g Komplexon III (Dinatriumäthylendiamintetraacetat-Dihydrat) wurden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Zinklösung etwa 0,05 m wurde durch Lösen einer Einwaage von Zinkacetat (p. a.) hergestellt.

Cadmiumlösung etwa 0,05 m wurde durch Lösen einer Einwaage von Cadmiumsulfat (p. a.) hergestellt.

Die Zink- und Cadmiumsalzlösungen wurden gegen Komplexon eingestellt[3].

Pufferlösung. 13,4 g Ammoniumchlorid (p. a.) und 88 ml konzentriertes Ammoniak wurden in Wasser zu 250 ml gelöst.

Indicator. Eriochromschwarz T wurde mit Natriumchlorid (p. a.) 1:400 staubfein verrieben.

Formaldehyd (p. a.) etwa 10%ig.

Kaliumcyanid (p. a.).

Verschiedene Metallsalze durchweg (p. a.)

Arbeitsvorschrift.

Die schwach saure oder neutrale Probelösung wird mit Puffer versetzt (2–3 ml je 20 ml Probe). Dann trägt man spatelweise Kaliumcyanid ein, bis die Beielemente vollständig in die komplexen Polycyanide übergeführt sind. Man erkennt dies beim Kupfer am Verschwinden der Blaufärbung, bei Kobalt und Nickel am Auftreten einer Gelbfärbung, die sich bei weiterem Cyanidzusatz nicht mehr ändert, und bei Quecksilber am völligen Auflösen des anfänglich ausgefallenen Niederschlages. Ein Überschuß von Cyanid schadet nicht, er soll im Gegenteil sicherheitshalber vorhanden sein. Nach Zusatz von Indicatorpulver ist die Farbe der Lösung rot, wenn

der Cyanidüberschuß nicht ausreichte um alles vorhandene Zink oder Cadmium ebenfalls in Cyankomplexe überzuführen. Anderenfalls ist die Lösung blau oder bei größeren Mengen Nickel oder Kobalt, wegen der gelben Farbe der betreffenden Cyanide, rein grün. Nun fügt man der Lösung einige ml Formaldehyd zu und titriert *sofort* (!!) mit Komplexon die rote Lösung bis zum Umschlag nach blau bzw. grün.

1 ml 0,100 m Komplexon III-Lösung = 6,538 mg Zn (log ~ 8154)
= 11,241 mg Cd (log ~ 05080).

Ergebnisse.

Die an einer Zinklösung bekannten Gehaltes erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurden jeweils 10,00 ml Zinklösung (= 31,3 mg, Zn) die einem Sollverbrauch von 4,90 ml 0,1 m Komplexon entsprachen, in einen 100 ml Kolben pipettiert und nach Auflösen allfälliger Zusätze mit Wasser auf ca. 50 ml verdünnt. Anschließend wurde die Bestimmung wie oben beschrieben durchgeführt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, stimmen die Werte bis auf die unvermeidlichen Tropfenfehler, d. h. auf ± 0,01—0,02 ml überein. Es wurden auch Versuche mit größeren und kleineren Zinkmengen angestellt und dabei die gleichen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 1. *Titration von Zink in Gegenwart anderer Metalle.*

Zink-Lösung vorgelegt ml	Art und Menge der Zusätze	Verbrauch ml 0,1 m Komplexonlösung Soll	Gefunden	Diff.
10,00			4,91	+ 0,01
	KCN + Formaldehyd	4,90	4,93	+ 0,03
			4,90	+ 0,00
	0,2 g Kupfersulfat		4,90	± 0,00
	0,8 g Kupfersulfat		4,91	+ 0,01
	0,1 g Nickelnitrat		4,89	— 0,01
	1,5 g Nickelnitrat		4,92	+ 0,02
	0,3 g Kobaltsulfat		4,88	— 0,02
	0,2 g Kupfersulfat			
	0,3 g Nickelnitrat			
	0,1 g Kobaltsulfat		4,93	+ 0,03
	0,1 g Quecksilberchlorid . . .			

Bei Cadmiumlösungen (10,00 ml = 62,05 mg Cd) wurden die gleichen Verhältnisse vorgefunden, so daß die wenigen Werte der Tab. 2 als Beleg genügen mögen.

Natürlich ist es auch möglich in der beschriebenen Art die Summe von Zink *und* Cadmium zu titrieren, wenn beide Metalle in der Lösung vorhanden sind.

Der Einfluß weiterer Metall-Ionen.

Sind *Calcium* und/oder *Magnesium* anwesend, so werden sie mittitriert, wenn man die Analyse in der beschriebenen Art durchführt. Diese Störung läßt sich aber unschwer beheben. Man setzt in diesem

Falle so viel Kaliumcyanid zu, daß auch alles Zink und/oder Cadmium voll in Polycyanidkomplexe übergeführt sind. Titriert man die so vorbehandelte Lösung, so werden nur die Erdalkalien erfaßt[5]. Setzt man nun Formaldehyd zu, so entspricht der Verbrauch weiterer Maßlösung dem Zink oder Cadmium.

Tabelle 2. *Titration von Cadmium in Gegenwart anderer Metalle.*

Cadmium-Lösung vorgelegt ml	Art und Menge der Zusätze	Verbrauch ml 0,1 m Komplexonlösung		
		Soll	Gefunden	Diff.
10,00	KCN + Formaldehyd	5,52	5,51	—0,01
			5,53	+0,01
			5,51	—0,01
	0,1 g Nickelnitrat		5,53	+0,01
	0,3 g Kupfersulfat		5,51	—0,01
	0,2 g Kobaltsulfat		5,55	+0,03
	0,2 g Quecksilberchlorid . . .		5,54	+0,02

Blei in kleineren Mengen ist ohne Einfluß[4]. Größere Mengen jedoch bilden einen Niederschlag und erschweren das Arbeiten. Zur Beseitigung dieser Störung kann man sich das von Flaschka und Huditz[6] mitgeteilte Verfahren zunutze machen. Man behandelt die Probe in gleicher Weise, wie es bei Calcium und Magnesium beschrieben ist, setzt aber noch etwas Weinsäure zu, um Blei in Lösung zu halten. Die nunmehr rot bis violett gefärbte Lösung wird titriert, wobei man das Blei erfaßt. Damit ist nicht nur die Störung beseitigt, sondern auch die Möglichkeit gegeben, das Blei in der gleichen Probe zu bestimmen. Handelt es sich darum, auf diese Art nur kleine Bleimengen zu titrieren, dann ist wegen des hohen Äquivalentgewichtes von Blei die Verwendung von 0,01 m Komplexon zu empfehlen.

Eisen in kleinen Mengen stört nicht, insbesondere dann nicht, wenn das Eisen vorher in seine zweiwertige Form übergeführt wurde. Dann können auch einige Milligramme davon vorhanden sein.

Mangan darf in der Lösung nicht vorhanden sein. Sein Cyanidkomplex wird durch Formaldehyd zerlegt, und das ausfallende Mangandioxydhydrat zerstört den Indicator.

Aluminium in mehr als verunreinigenden Mengen stört, da es zum Teil miterfaßt wird.

Wismut gibt eine Fällung, die an sich durch Tartrat verhindert werden kann. Aber auch so stört dieses Kation, da es auf den Indicator einwirkt.

Zinn in seiner vierwertigen Stufe bildet zwar kein Komplexonat und ließe sich mittels Weinsäure in Lösung halten. Es färbt aber Eriochromschwarz T rot an und verhindert so die Titration.

Arsen und *Antimon* stören nicht. Für den Fall, daß Antimon anwesend ist, muß dessen Ausfallen durch Weinsäure vermieden werden.

In allen Fällen, wo Cadmium in tartrathaltiger Lösung bestimmt wird, muß ein Schleppen des Umschlages festgestellt werden. Diesem Übel kann man leicht abhelfen, indem zur Probe etwas Magnesiumkomplexonat zugesetzt wird. Hierdurch wird Magnesium in Freiheit gesetzt, das dann seinerseits den Endpunkt ohne jede Beeinflussung durch die Weinsäure bewirkt.

Wir glauben, daß das hier mitgeteilte Verfahren sich nicht nur für die von Kinnunen und Merikanto beschriebene Messinganalyse eignet, sondern daß es auch bei der Analyse weiterer Legierungen sowie anderer Proben eine sehr wertvolle Hilfe bedeuten wird. Zum Beispiel wird es so möglich, Zinkoxyde minderer Qualität, die Eisen und Kupfer enthalten, rasch zu analysieren. Das von Flaschka[7] ausgearbeitete Verfahren der Analyse von Zinkoxyden versagte für den Fall der Summentitration von Blei und Zink in Gegenwart von Kupfer, da auch nur geringe Mengen davon den Gebrauch von Eriochromschwarz T illusorisch machen. Nach der neuen Methode lassen sich aber sehr wohl Blei *und* Zink bestimmen, wobei man überdies beide in einer Probe ermitteln kann.

Handelt es sich darum, Kupfer und Zink zu bestimmen, dann kann man so verfahren, daß in einem Teil der Probe die Summe beider gegen Murexid titriert wird, während man in einem zweiten Teil Zink allein bestimmt. Das Kupfer ergibt sich aus der Differenz. Diese Differenzbildung führt naturgemäß bei kleinen Kupfergehalten zu stärkeren Fehlern. Man wird dann eine Sulfidfällung des Kupfers vorziehen. Diese stößt aber bekanntlich auf Schwierigkeiten, da immer nennenswerte Mengen Zink mitgerissen werden. Auch hier wird das neue Verfahren sehr gute Dienste leisten. Man fällt das Kupfer als Sulfid und bringt es als Oxyd oder Sulfat zur Auswaage, ohne vorerst auf mitgerissenes Zink zu achten. Der gewogene Niederschlag wird gelöst und in der Lösung das Zink wie hier beschrieben titriert. Den so erhaltenen Zinkwert kann man für die Kupferauswaage in Rechnung stellen und erspart sich den langwierigen Umweg einer Doppelfällung.

Es sind noch zahlreiche weitere Kombinationen möglich, die hier bei den allgemein gehaltenen Untersuchungen nicht besprochen werden können. Welchen Weg man geht, um am besten zum Ziele zu kommen, wird im jeweiligen Falle von der Art und vorwiegend auch von der Menge der Begleitstoffe abhängen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man Zink und Cadmium neben Kobalt, Nickel, Kupfer und Quecksilber sehr genau komplexometrisch titrieren kann, indem man alle Metalle in komplexe Cyanide überführt und die von

Zink und Cadmium mit Formaldehyd zersetzt. Es ist möglich, in der gleichen Probe auch Calcium und Magnesium oder auch Blei komplexometrisch durch Titration zu erfassen. Störungen der Bestimmung durch andere Metalle, deren Beseitigung, sowie Möglichkeiten der Anwendung des Verfahrens zur Analyse von Legierungen und anderen Materialien werden diskutiert.

Literatur

[1] Flaschka, H., u. F. Huditz: Diese Z. **137**, 104 (1952). — [2] Feigl, F.: „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", Leipzig 1938. Dortselbst weitere Literatur. — [3] Schwarzenbach-Methoden gemäß Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz. — [4] Kinnuen, J., u. B. Merikanto: Chemist-Analyst. **41**, 76 (1952). — [5] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chemia **2**, 56 (1948); vgl. diese Z. **134**, 392 (1951/2). — [6] Flaschka, H., u. F. Huditz: Diese Z. **137**, 172 (1952). — [7] Flaschka, H.: Fette und Seifen **54**, 267 (1952).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Hannover.

Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Indium.

Von

Rudolf Bock und Karl-Gerhard Hackstein.

(Eingegangen am 2. März 1953.)

Indium läßt sich nach Moeller[1] und Lacroix[2] als Oxychinolat aus schwach saurer Lösung (p_H 3,2–4,5) quantitativ mit Chloroform ausschütteln (vgl. auch Milner[3]). Sandell[4] weist darauf hin, daß die Chloroformlösung des Oxychinolates im ultravioletten Licht stark fluoresciert und daß man möglicherweise diese Reaktion zur Bestimmung geringer Indiummengen verwenden könne.

Diese Angaben wurden nachgeprüft und als Standard-Serien-Methode zur quantitativen Bestimmung von Indium-Spuren ausgearbeitet.

Geräte: Als Lichtquelle für UV-Licht wurde eine Analysenquarzlampe der Fa. Heraeus-Hanau verwendet. Die Glaszylinder, in denen der Intensitätsvergleich vorgenommen wurde, hatten eine Länge von 15 cm und einen Durchmesser von 1,5 cm.

Reagenzien:

1. Oxychinolinlösung: 0,1 g Oxychinolin wurden in 1 ml 4 m Essigsäure unter schwachem Erwärmen gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
2. Chloroform, chem. rein: Das Lösungsmittel darf im UV-Licht nur eine äußerst schwache Fluorescenz zeigen.
3. 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung.
4. 0,2 m HCl-Lösung.
5. 0,2 m NaOH-Lösung.
6. Standard-Indiumsulfatlösung (0,001%ig): 0,100 g In-Metall (99,99%) wurde in 20 ml 20%iger Schwefelsäure heiß gelöst. Die Lösung füllte man nach dem

Erkalten mit Wasser auf 1000 ml auf, pipettierte davon unmittelbar vor dem Versuch 10 ml ab und verdünnte diese auf 100 ml.

Herstellung der Standardlösungen: Abgemessene Mengen der In-Lösung wurden in einem Quarzschälchen zur Trockne gedampft. Den Rückstand löste man mit 1 ml 0,2 m Salzsäure, setzte 2,5 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung zu und füllte das Ganze unter Nachspülen mit 4 ml H_2O in einen kleinen kalibrierten Schüttelzylinder. Nach Zugabe von 1 ml 0,2 m NaOH-Lösung und 0,25 ml Oxinlösung wurde auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt und gut durchgemischt. Der p_H-Wert betrug 3,8. Sodann extrahierte man das Indiumoxychinolat mit 2 ml $CHCl_3$ und schüttelte die wäßrige Phase nach dem Abtrennen der organischen Schicht nochmals mit 1 ml $CHCl_3$ aus. Schließlich gab man die vereinigten Extrakte in den Colorimetrierzylinder, füllte mit Chloroform auf 5,0 ml auf und betrachtete die Lösung im UV-Licht.

Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode.

Um die mit dem Auge eben noch erkennbaren Unterschiede im In-Gehalt zweier Lösungen zu ermitteln, wurden mehrere Reihen von Standardserien hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Konzentrationsbereich µg In/ml	Noch erkennbarer Unterschied im In-Gehalt zweier Lösungen
0— 1,0	0,1 µg In
1,5— 2,0	0,2 „ „
3,0— 5,0	0,4 „ „
6,0— 8,0	1,0 „ „
10 —16	> 2,0 „ „

Danach hat das Verfahren die größte Genauigkeit im Konzentrationsbereich von 1—5 µg In ml $CHCl_3$, in dem noch Unterschiede von etwa 10% im Gehalt zweier Lösungen erkannt werden können. Die Bestimmung ist von der Konzentration an Oxin weitgehend unabhängig, da dieses nur äußerst schwach fluoresciert.

Die unterste Grenze der Nachweisbarkeit beträgt 0,1 µg In ml $CHCl_3$. Lösungen mit mehr als etwa 15 µg In/ml sind ungeeignet.

Durchführung der Bestimmungen: Bei den eigentlichen Indiumbestimmungen ging man in der gleichen Weise vor, wie bei der Herstellung der Standardlösungen; gegebenenfalls wurden von den Lösungen abgemessene Anteile abpipettiert und verdünnt, um in den für den Vergleich günstigsten Konzentrationsbereich zu gelangen.

Da die Reaktion von vielen ebenfalls als Oxychinolate extrahierbaren Elementen gestört wird, muß eine sehr sorgfältige Indiumabtrennung nach anderen Methoden (z. B. durch Extraktion des Bromids aus 4—5 n HBr-Lösung mit Äther) vorausgehen. Vor allem ist zu beachten, daß vorhergehende chemische Operationen in Quarzgefäßen ausgeführt werden müssen; schon geringe, aus Glasgeräten herausgelöste Al-Spuren wirken störend, da sich dieses Element bei der obigen Analysenmethode ebenso wie Indium verhält.

Zusammenfassung.

Sehr geringe Indiumspuren lassen sich nach der Standard-Serien-Methode durch die Fluorescenz des Oxychinolates in $CHCl_3$-Lösung bestimmen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Fischer für Institutsmittel.

Literatur.

[1] Moeller, Th.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **15**, 270 (1943). — [2] Lacroix, S.: Anal. chim. Acta **1**, 260 (1947); vgl. diese Z. **130**, 354 (1949/50). — [3] Milner, G. W. C.: Analyst **76**, 488 (1951); vgl. diese Z. **136**, 444 (1952). — [4] Sandell, E. B.: „Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2. Aufl., S. 358; Intersci. Publ., New York 1950.

Priv.-Doz. Dr. R. Bock, Hannover, Callinstr. 46.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Hannover.

Die elektrolytische Abscheidung von Elementen an Quecksilberkathoden.

Von

Rudolf Bock und Karl-Gerhard Hackstein.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. März 1953.)

I. Einleitung.

Die elektrolytische Abscheidung einer größeren Anzahl von Elementen an Hg-Kathoden ist ein oft untersuchtes und seit Jahrzehnten häufig angewandtes analytisches Verfahren, über das sich bereits mehrere zusammenfassende Berichte in der Literatur befinden[3, 10, 18]. Trotz zahlreicher Veröffentlichungen auf diesem Gebiete kann man sich aber über die Leistungsfähigkeit der Methode in vielen Fällen kein klares Bild machen, da einerseits die Ergebnisse verschiedener Autoren infolge unterschiedlicher Versuchsbedingungen selten vergleichbar sind und andererseits über die Vollständigkeit der Abscheidung und über den Einfluß der Säurekonzentration auf diese nur lückenhafte Daten vorliegen. Weiterhin finden sich bei mehreren Elementen Widersprüche.

Ziel dieser Arbeit war es daher, unter einheitlich festgelegten Bedingungen möglichst umfassend vergleichbare Versuche durchzuführen. Es wurde demnach das Verhalten fast aller abscheidbaren Elemente — mit Ausnahme von Ag, Au, Hg, Pb, Po und den Platinmetallen, für die das Verfahren nur geringe Bedeutung besitzt — untersucht. Dabei wurden nur die Säurekonzentration der Ausgangslösungen und die Elektrolysendauer variiert, und man bestimmte nach jeder Elektrolyse die nicht

abgeschiedene Menge des betreffenden Elementes im Elektrolyten. Bis auf wenige orientierende Versuche in Flußsäure wurden alle Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung durchgeführt. Ein derartiges Vorgehen ergibt zwar bei keinem Element mit Sicherheit die Bedingungen, unter denen die Abscheidung am schnellsten oder am vollständigsten verläuft, und vor allem werden Störungen bei gleichzeitiger Abscheidung mehrerer Elemente nicht ermittelt. Man erhält aber einen gewissen grundsätzlichen Überblick darüber, wie sich eine gegebene Lösung unter bestimmten Elektrolysenbedingungen verhalten wird, d. h. welche der darin befindlichen Elemente sich vollständig, unvollständig oder gar nicht abscheiden lassen. Untersuchungen dieser Art dürften praktischen Erfordernissen am besten angepaßt sein.

II. Präparate; Herstellung der Lösungen; Analysenmethoden.

Die Ausgangsmaterialien bestanden meist aus den handelsüblichen Sulfaten (p. a.); Cd-, Sb- und Tl^{I}-Sulfat wurden aus den Metallen, Co- und Bi-Sulfat aus dem Nitrat bzw. Oxyd und Schwefelsäure hergestellt. Die Sulfate von Sc, Al, In, Ga, Sn und Cr^{III} wurden nicht in fester Form, sondern nur in Lösung aus den Metallen oder Hydroxyden und Schwefelsäure bereitet. Weitere Ausgangslösungen erhielt man aus Schwefelsäure und GeO_2, SeO_2, Na-Tellurit, Na-Arsenit, $K_2Cr_2O_7$, Na-Molybdat, Na-Wolframat oder $KReO_4$. Für die Versuche in flußsaurer Lösung wurden Fe-Metall, Ni-Carbonat bzw. Na-Hexahydroxostannat in Flußsäure gelöst.

Die analytische Bestimmung der nicht abgeschiedenen Anteile erfolgte nach dem Eindampfen in Quarzschalen unter einem Oberflächenstrahler und geeigneter Weiterbehandlung colorimetrisch, soweit es sich um geringe Spuren handelte. Dabei wurde teilweise mit dem Pulfrich-Photometer und teilweise nach der Standard-Serienmethode gearbeitet. Die Analysenvorschriften wurden im allgemeinen dem Buch von Sandell[23] entnommen; bei der Bestimmung von B, Se und U ging man nach Snell u. Snell[25], bei der von Te nach Johnson u. Kwan[13] vor. Zur Bestimmung kleiner Indiummengen wurde eine Methode ausgearbeitet (s. d. vorangehende Originalarbeit[2]).

Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung von kleinen Se-Mengen in 1,5 n und 6 n Schwefelsäure, da beim Eindampfen der Lösungen zur Verringerung der Volumina Verluste beobachtet wurden und eine Neutralisation mit NaOH wegen der Bildung zu großer Salzmengen ebenfalls nicht in Frage kam. Daher wurden die Elektrolysenlösungen in einem kleinen Destillationsapparat nach Scherrer[24] eingeengt, bis die ersten Schwefelsäurenebel auftraten. Das Destillat enthielt eine geringe Menge an Schwefelsäure und einen Teil des Selens. Es wurde mit NaOH schwach alkalisch gemacht und zur Trockne gedampft. Den Trockenrückstand spülte man mit wenig Wasser in den Destillationskolben zurück, in dem sich noch die Hauptmenge an Selen befand, gab etwas konzentrierte Schwefelsäure, Brom und KBr zu und destillierte das gesamte Selen als Bromid ab. Es konnte nunmehr in der kleinen Destillatmenge ohne Schwierigkeiten bestimmt werden. Beim Arsen ging man der Sicherheit halber entsprechend vor, nur wurde hier das Trichlorid abdestilliert.

Die Sn-Bestimmungen mit Dithiol nach der Standard-Serienmethode konnten bis zu einer Sn-Konzentration von 25 μg/ml ohne Zusatz von Schutzkolloiden

durchgeführt werden, bei höheren Konzentrationen sedimentierten die roten Niederschläge rasch. 0,4 μg Sn ml konnten gerade noch erkannt werden. Im Bereich von 0,4—5 μg Sn ml lassen sich Konzentrationsunterschiede von 0,5 μg noch mit dem Auge wahrnehmen, zwischen 6 und 12 μg Sn ml betragen die erkennbaren Unterschiede 1 μg, zwischen 15 und 25 μg Sn ml etwa 2 μg. Die rote Verbindung ließ sich nicht mit organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 oder Amylacetat ausschütteln.

Während der Elektrolysen gingen Quecksilberspuren in Lösung, deren Anwesenheit bei der Bestimmung von Zn und Cd mit Dithizon berücksichtigt werden mußte. Das Quecksilber wurde daher vor der Zn-Analyse mit Na-Thiosulfat maskiert, vor der Cd-Analyse aus saurer Lösung mit Dithizon + $CHCl_3$ extrahiert. In allen anderen Fällen störte diese Quecksilbermenge nicht.

Die Bestimmung der in größerem Ausmaße vorliegenden Elemente geschah gravimetrisch nach den üblichen Methoden.

III. Durchführung der Versuche.

a) Apparatur. Das Elektrolysengefäß bestand aus 2 Bechergläsern *a* und *b* (vgl. Abb. 1) von 400 bzw. 100 ml Inhalt (Geräteglas G 20, weite Form), die unten durch ein Glasröhrchen *c* von 4 mm $\varnothing$ miteinander verbunden waren. Die Stabilität dieses Doppelgefäßes war durch eine Glasbrücke *d* erhöht. Das Becherglas *a* diente zur Aufnahme des Elektrolyten, *b* nur als Vorratsgefäß für das Quecksilber nach Beendigung der Elektrolyse. Zu Beginn jedes Versuches wurde gereinigtes Quecksilber eingefüllt, bis der Boden beider Bechergläser bedeckt und das Röhrchen *c* völlig mit Hg angefüllt war. Dabei mußte das ganze Gerät völlig trocken sein. Befanden sich Wassertropfchen an der inneren Wand des Röhrchens *c*, so trat

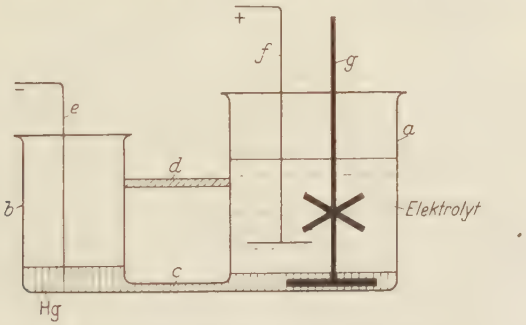

Abb. 1. Apparat zur Elektrolyse an Quecksilberkathode.

hier während der Elektrolyse Gasentwicklung auf, die zum Abreißen des Hg-Fadens und zur Unterbrechung der Elektrolyse führte. Das Quecksilber diente als Kathode und war durch den Pt-Draht *e* mit der Stromquelle verbunden. Als Anode wurde ein Pt-Draht *f* von etwa 35 cm Länge und 0,08 mm $\varnothing$ am Ende zu einer waagerecht liegenden Spirale von 30 mm Außendurchmesser aufgewickelt. Nach dem Einfüllen der zu elektrolysierenden Lösung in das Becherglas *a* setzte man noch einen Doppelrührer *g* aus Glas ein, der mit 2 Paar um 90° versetzter Flügel im Abstand von 40 mm versehen war. Die ganze Anordnung befand sich zur Kühlung in einem kleinen wasserdurchflossenen Blechkasten. Das Becherglas *a* wurde mit einem Uhrglas bedeckt. Während der Elektrolyse spülte man dieses gelegentlich mit Wasser ab, wodurch verspritzte Anteile der Lösung zurückgespült und auch die Zersetzungsverluste des Elektrolyten ausgeglichen wurden.

Die Stromquelle bestand aus einem kleinen Regeltransformator mit angeschlossenem Trockengleichrichter (Fa.: Phywe, Göttingen), der einen pulsierenden Gleichstrom lieferte; der Stromkreis enthielt ein Voltmeter und ein Amperemeter.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Rührer entfernt und das ganze Gefäß einschließlich Kühlkasten ohne Stromunterbrechung soweit gekippt, daß der größte Teil des Quecksilbers in das Gefäß *b* floß. Dann unterbrach man die Elektrolyse durch Zugabe von 0,5 ml CCl_4 und verstärkte die Neigung, bis CCl_4 sich weitgehend in dem Verbindungsröhrchen *c* befand (vgl. Abb. 2). Nunmehr wurde die Lösung abgehebert und schließlich in einer Quarzschale zur Trockne gedampft.

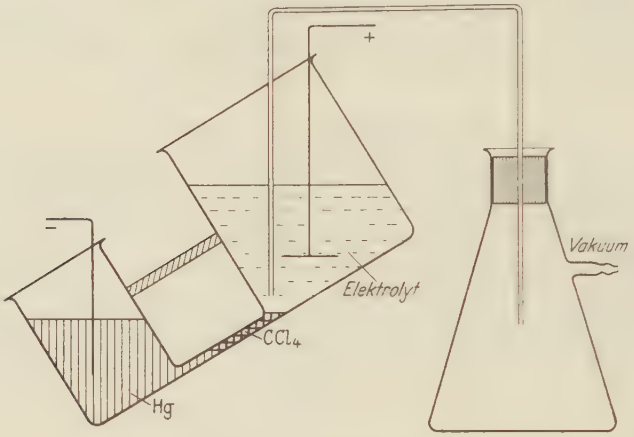

Abb. 2. Abheben des Elektrolyten nach beendeter Elektrolyse.

Auf diese Weise konnte mit Sicherheit ein Wiederherauslösen abgeschiedener Elemente aus dem Quecksilber bei Beendigung der Elektrolyse verhindert werden. Als weitere Vorteile des Gerätes sind die einfache Herstellungsmöglichkeit, eine große Quecksilberoberfläche und das Fehlen von Hähnen zu erwähnen. Infolge der großen Hg-Menge ist ein Quecksilberwechsel normalerweise nicht notwendig. Besonders sorgfältige Untersuchungen lassen sich selbstverständlich auch in Quarzgeräten gleicher Form durchführen. Für Versuche in HF-Lösungen wurde eine gleichartige Apparatur aus Kunststoff angefertigt.

b) Allgemeine Versuchsbedingungen. Die folgenden Bedingungen wurden bei allen Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung konstant gehalten. Hg-Menge: 600 g; Wirksame Oberfläche der Kathode: 50 cm^2; Oberfläche der Anode: 8,5 cm^2; Stromstärke: 5 A (durch Nachregeln der Spannung während der Elektrolyse konstant gehalten, höhere Stromstärken wurden wegen erheblicher Wärmeentwicklung nicht angewandt); Stromdichte an der Kathode: 0,1 A/cm^2; Stromdichte an der Anode: 0,59 A/cm^2; Abstand Kathode-Anode: 8 mm, (in Anlehnung an die Angaben von Parks, Johnson u. Lykken[20]); Elektrolytvolumen: 150 ml; Rührgeschwindigkeit: 120 Umdr./min; Temperatur: 20—23° C; die Spannung lag je nach der Schwefelsäurekonzentration zwischen etwa 5 und 15 V.

In flußsaurer Lösung konnte wegen der schlechten Wärmedurchlässigkeit des Kunststoffgefäßes nur mit einer Stromstärke von 2 A elektrolysiert werden. Trotzdem stieg die Temperatur auf etwa 35° C an. Alle anderen Bedingungen waren dieselben wie in schwefelsaurer Lösung.

c) Konzentration der untersuchten Elemente. Von den untersuchten Elementen wurden nach Möglichkeit 1000 mg 150 ml angewandt. Diese verhältnismäßig großen Mengen wählte man, da der Wert der Methode wohl im wesentlichen in der Entfernung störender Hauptbestandteile bei Spurenanalysen zu sehen ist.

Mn konnte nur in Mengen von 500 mg verwendet werden, da sonst das entstehende Amalgam ein steifer Brei wurde, der sich nicht mehr umrühren ließ. Mo konnte bei Konzentrationen von 1000 mg 150 ml Lösung nur in geringem Maße abgeschieden werden (siehe unten). Es wurde daher nur bei 10fach kleinerer Konzentration elektrolysiert. Ga und Re sind so selten, daß eine Abscheidung größerer Mengen kaum vorkommen dürfte. Auch hier wurden daher nur Versuche bei Konzentrationen von 100 mg 150 ml Lösung durchgeführt. Bei Ge, Sb und Te war die Löslichkeit der betreffenden Verbindungen in Schwefelsäure zu gering, so daß von diesen Elementen ebenfalls nur 100 mg in 150 ml Lösung angewandt wurden.

Mehrere der unter den angewandten Bedingungen nicht abscheidbaren Elemente (Sc, La, W; Sn in HF-Lösung) wurden bei kleineren Konzentrationen untersucht, da hier die Verwendung großer Mengen zwecklos war.

d) Säurekonzentration. Für die Versuche in schwefelsaurer Lösung wurden einheitlich Schwefelsäurekonzentrationen der Ausgangslösungen von 0,1 n, 1,5 n oder 6,0 n gewählt. In einigen Fällen (Ga, Sc, La) wurden auch Versuche in schwächer sauren Lösungen durchgeführt. Man setzte dann K_2SO_4 zu, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Im allgemeinen wird man jedoch bei Analysen wesentlich geringere Säurekonzentrationen als 0,1 n Schwefelsäure vermeiden, da sich sonst Ammoniumamalgam aus den meist vorhandenen Ammoniumsalzen bildet (siehe unten).

Bei den Elementen, die nicht als Sulfate gelöst wurden (z. B. GeO_2, $K_2Cr_2O_7$), wurde die gesamte zugegebene Schwefelsäure als freie Säure gerechnet ohne Rücksicht darauf, daß eventuell diese Stoffe selbst oder während der Elektrolysen gebildete niedere Wertigkeitsstufen Säure verbrauchen konnten.

e) Versuchsdauer. Elektrolysenzeiten von 1,5 Std, 4,0 Std oder 8,0 Std wurden weitgehend einheitlich gewählt. Man wird wahrscheinlich bei verschiedenen Elementen durch noch längere Versuchszeiten eine etwas vollständigere Abscheidung erzielen können. Elektrolysen von mehr als 8 Std Dauer dürften aber nur in Ausnahmefällen von praktischer Bedeutung sein.

f) Quecksilberreinigung. Nach den Elektrolysen versetzte man die Amalgame in einer Saugflasche mit dem doppelten Volumen einer 10%igen $HgNO_3$-Lösung, die mit HNO_3 schwach angesäuert war. Dann wurde die Flasche mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein bis unter die Hg-Oberfläche reichendes Glasrohr geführt war. Durch Anschließen des seitlichen Ansatzes an eine Wasserstrahlpumpe wurde nun 4 Std lang ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt, so daß Amalgam und $HgNO_3$-Lösung in starker Bewegung waren. Diese Operation wurde mit neuer $HgNO_3$-Lösung wiederholt. Dann goß man die wäßrige Phase ab, löste die graue bis schwarze Schicht an der Hg-Oberfläche, die die Hauptmenge des zu entfernenden Metalles enthielt, mit 2 × 50 ml konz. Salzsäure, wusch mit Wasser nach und trocknete das Hg in einer Schale auf dem Sandbad bei 150° C. Schließlich wurde es noch in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur nach VON ANGERER[1] im Vakuum destilliert. Der Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen betrug nunmehr im ungünstigsten Falle 0,002%.

Diese Reinigungsmethode wurde nur bei den Amalgamen des As, Fe, Co und Ni wegen der langsamen Zersetzung etwas abgeändert: Man schüttelte 2 × 24 Std an Stelle von 4 Std mit $HgNO_3$-Lösung; bei der Aufarbeitung des As-Amalgams wurde außerdem vor der Destillation noch zusätzlich zweimal mit dem gleichen Volumen an konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Erst dann trat keine Oxydhaut mehr auf.

IV. Vorversuche.

a) Auflösung von Quecksilber im Elektrolyten. Bei der gewählten Stromdichte bildete sich an der Anode neben O_2 auch Ozon. Da sich beide Gase etwas in Wasser lösen und durch das Rühren an die Kathode gelangen, mußte mit einer Oxydation des Quecksilbers gerechnet werden. Um die Größe dieses Effektes festzustellen, wurden daher bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und Elektrolysenzeiten je 1000 mg Fe (als $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ gelöst) abgeschieden und nach den Elektrolysen die Hg-Mengen in den Lösungen bestimmt (Tab. 1).

Tabelle 1. *Hg-Gehalt des Elektrolyten nach Abscheidung von 1 g Fe; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	mg Hg in 150 ml Lösung
1	0,1	1,5	0,003
2	0,1	8,0	0,005
3	1,5	1,5	0,010
4	1,5	8,0	0,008
5	6,0	1,5	0,008
6	6,0	4,0	0,017
7	6,0	8,0	0,034

Wie sich in Übereinstimmung mit einer kurzen Angabe von Johnson, Weaver u. Lykken[12] zeigte, ist der Hg-Gehalt der Lösungen nach den Elektrolysen in allen Fällen so gering, daß er bei einer gewöhnlichen Analyse vernachlässigt werden kann. Bei Spurenbestimmungen nicht abgeschiedener Elemente muß dieses Quecksilber aber — je nach Element und Analysenmethode — unter Umständen mitberücksichtigt werden.

b) Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Um zu ermitteln, ob die nach den Elektrolysen in Lösung verbliebenen Restkonzentrationen an Metall größeren zufälligen Schwankungen unterliegen, wurde bei jedem Element ein Parallelversuch in 0,1 n Schwefelsäure mit einer Elektrolysendauer von 1,5 Std durchgeführt. Überraschenderweise war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut. Bei den leicht abscheidbaren Elementen stimmten die Restkonzentrationen in den beiden Lösungen im allgemeinen auf $\pm$ 10% überein, was zum Teil innerhalb der Analysengenauigkeit lag. Bei den weniger gut abscheidbaren Elementen waren die Unterschiede meist etwas größer (etwa $\pm$ 10—20%), doch geben auch hier die gefundenen Werte sichere Anhaltspunkte über die erreichbare Vollständigkeit der Abscheidung.

c) Bildung von Ammoniumamalgam. Bei der Elektrolyse ammoniumsalzhaltiger Lösungen wurde mehrfach die Bildung von NH_4-Amalgam beobachtet, wenn bei Zimmertemperatur elektrolysiert wurde und die

Schwefelsäurekonzentration nur 0,05 n war. Dabei blähte sich das Amalgam durch die Zersetzung so stark auf, daß es mit der Anode in Berührung kam. In 0,1 n H_2SO_4-Lösungen trat diese Störung nicht auf. CHIRNSIDE, DAUNCEY u. PROFFITT[5] erhielten bei 65—100° C auch in 0,0125 n Schwefelsäure kein NH_4-Amalgam.

d) Beständigkeit der Amalgame. Die nach den Elektrolysen erhaltenen Amalgame wurden zur Prüfung ihrer Beständigkeit etwa $1^1/_2$ Std lang kräftig an der Luft oder mit Wasser bzw. konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben, wobei es sich natürlich nicht um Beständigkeiten im thermodynamischen Sinne, sondern um Angreifbarkeiten unter den Versuchsbedingungen handelt. Die Metallkonzentrationen im Quecksilber betrugen dabei meist 0,17 Gew.-%, beim Ga, Ge, Sb, Mo, Te und Re nur $^1/_{10}$ dieses Betrages. (Über das Verhalten von Amalgamen gegen wäßrige Oxydationsmittel vgl. auch RUSSELL[22].)

Tabelle 2. *Beständigkeit von Amalgamen.*

System	Verhalten beim Schütteln an der Luft	Verhalten beim Schütteln mit Wasser	Verhalten beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure
Hg-Cu	beständig	beständig	langsame Zersetzung*
Hg-Zn	„	Bildg. v. $Zn(OH)_2$	schnelle Zersetzung
Hg-Cd	„	„ v. $Cd(OH)_2$	„ „
Hg-Ga	Oxydat. z. Ga_2O_3	„ v. $Ga(OH)_3$	„ „
Hg-In	beständig	beständig	„ „
Hg-Tl	„	„	„ „
Hg-Ge	„	„	langsame Zersetzung
Hg-Sn	„	Bildg. v. $Sn(OH)_4$	schnelle Zersetzung
Hg-As	„	„ v. As_2O_3	langsame Zersetzung
Hg-Sb	„	„ v. $Sb(OH)_3$	schnelle Zersetzung
Hg-Bi	„	„ v. $Bi(OH)_3$	„ „
Hg-Cr	„	Abschdg. v. Cr-Met.	langsame Zersetzung
Hg-Mo	„	Bildg. v. Mo-Blau	schnelle Zersetzung
Hg-Mn	Oxydat. z. MnO_2	„ v. MnO_2	„ „
Hg-Re	beständig	beständig	langsame Zersetzung
Hg-Fe	„	„	„ „
Hg-Co	„	„	„ „
Hg-Ni	„	„	„ „

* Unter Mitwirkung von Luftsauerstoff.

Nach den Angaben der Tab. 2 lassen sich die Amalgame des Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, Mo und Mn durch Schütteln mit konz. HCl-Lösung schnell zersetzen. Aus Ge-Amalgam geht nach hier nicht angeführten weiteren Versuchen das Germanium durch Behandeln mit schwach schwefelsaurem 3%igem Wasserstoffperoxyd bei etwa 50° C leicht in

Lösung. Diese Elemente können also nach der elektrolytischen Abscheidung sehr einfach wieder in wäßrige Lösung gebracht und dann quantitativ bestimmt werden, ohne daß man eine umständliche Quecksilberdestillation oder eine ungenaue Auswaage des gesamten Amalgames in Kauf nehmen müßte, die von verschiedenen Autoren empfohlen wird. Selbstverständlich können auch die in den langsamer zersetzbaren Amalgamen enthaltenen Metalle ebenso bestimmt werden; deren vollständige Überführung in wäßrige Lösung ist aber schwieriger und weniger sicher zu erreichen.

V. Abscheidungsversuche.

Nach den im folgenden beschriebenen Versuchen zeigte sich, daß die abscheidbaren Elemente zum Teil aus 0,1—6 n Schwefelsäure quantitativ niedergeschlagen werden konnten, andere aber nur aus schwach saurer Lösung vollständig und wieder andere immer nur teilweise abgeschieden wurden. Es ergibt sich damit die Möglichkeit einer Einteilung in drei Gruppen, die allerdings insofern etwas willkürlich ist, als man wahrscheinlich durch noch stärkere Variation der Versuchsbedingungen eine Verschiebung einzelner Elemente innerhalb dieser Gruppen erzielen kann. Trotzdem dürfte eine solche Einteilung für einen ersten Überblick zweckmäßig und für die Beurteilung der Methode bis zu einem gewissen Grade nützlich sein.

a) Elemente, die sich bei allen untersuchten Säurekonzentrationen gut abscheiden lassen (Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Bi, Fe).

Die Versuchsergebnisse der Elektrolysen von Lösungen der auch aus 6 n Schwefelsäure quantitativ abscheidbaren Elemente sind in Tab. 3 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Angaben von Kollock u. Smith[14, 15] für Zn, Cu, Cd und Fe sowie von Pavlish u. Sullivan[21] für Fe ergibt sich mit zunehmender Säurekonzentration eine Verzögerung der Abscheidung, jedoch lassen sich durch Erhöhen der Elektrolysenzeiten auf 8 Std (bei Cu und Zn genügten 4 Std) in allen Fällen mindestens 99,99% der betreffenden Elemente niederschlagen. Bemerkenswerterweise bleiben immer noch nachweisbare Metallmengen in den Elektrolyten gelöst, was bei Spurenbestimmungen nicht abscheidbarer Elemente zu beachten ist.

b) Elemente, die sich nur aus schwach saurer Lösung vollständig abscheiden lassen (Ga, As, Cr, Mo, Se, Co, Ni).

Die Versuche mit den Elementen dieser Gruppe sind in Tab. 4—6 wiedergegeben. In allen Fällen war die Abscheidung stark von der Säurekonzentration abhängig und aus 6 n Schwefelsäure selbst nach 8stündiger Elektrolyse nicht mehr annähernd vollständig (betr. Ni und Co vgl. auch Kollock u. Smith[15]).

Tabelle 3. *Abscheidung von je 1000 mg Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Bi und Fe aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)
1	Cu	0,1	1,5	0,011	34	Tl	0,1	1,5	0,10
2	„	0,1	4,0	0,006	35	„	0,1	4,0	0,026
3	„	1,5	1,5	0,009	36	„	0,1	8,0	0,007
4	„	1,5	4,0	0,007	37	„	1,5	1,5	0,20
5	„	6,0	1,5	0,035	38	„	1,5	4,0	0,10
6	„	6,0	4,0	0,005	39	„	1,5	8,0	0,010
7	Zn	0,1	1,5	0,15	40	„	6,0	1,5	1,0
8	„	0,1	4,0	0,017	41	„	6,0	4,0	0,20
9	„	0,1	8,0	0,004	42	„	6,0	8,0	0,043
10	„	1,5	1,5	0,14	43	Sn	1,5	1,5	1,7
11	„	1,5	4,0	0,030	44	„	1,5	4,0	0,20
12	„	1,5	8,0	0,006	45	„	1,5	8,0	0,009
13	„	6,0	1,5	0,29	46	„	6,0	1,5	19,4
14	„	6,0	4,0	0,050	47	„	6,0	4,0	0,55
15	„	6,0	8,0	0,021	48	„	6,0	8,0	0,023
16	Cd	0,1	1,5	0,11	49	Bi	0,5	1,5	0,030
17	„	0,1	4,0	0,027	50	„	0,5	4,0	0,017
18	„	0,1	8,0	0,005	51	„	0,5	8,0	0,009
19	„	1,5	1,5	0,16	52	„	1,5	1,5	0,20
20	„	1,5	4,0	0,025	53	„	1,5	4,0	0,090
21	„	1,5	8,0	0,009	54	„	1,5	8,0	0,060
22	„	6,0	1,5	3,1	55	„	6,0	1,5	0,70
23	„	6,0	4,0	0,70	56	„	6,0	4,0	0,14
24	„	6,0	8,0	0,034	57	„	6,0	8,0	0,10
25	In	0,1	1,5	0,080	58	Fe	0,1	1,5	0,023
26	„	0,1	4,0	0,021	59	„	0,1	4,0	0,003
27	„	0,1	8,0	0,003	60	„	1,5	1,5	0,070
28	„	1,5	1,5	0,19	61	„	1,5	4,0	0,012
29	„	1,5	4,0	0,10	62	„	6,0	1,5	112
30	„	1,5	8,0	0,014	63	„	6,0	4,0	15
31	„	6,0	1,5	0,90	64	„	6,0	8,0	0,070
32	„	6,0	4,0	0,17					
33	„	6,0	8,0	0,075					

Zinn und Wismut konnten wegen beginnender Hydrolyse nicht in 0,1 n schwefelsaurer Lösung untersucht werden. Bei Bi fiel auch aus 0,5 n Schwefelsäure noch ein Niederschlag aus, der sich aber während der Elektrolyse wieder auflöste. Die nach den Elektrolysen in Lösung verbliebenen Fe-Reste lagen größtenteils als Fe^{III} vor.

Arsen ließ sich nur aus 0,1 n schwefelsaurer Lösung einigermaßen befriedigend abscheiden. Bei allen Versuchen blieben 30—50 mg dieses Elementes äußerst fein verteilt im Elektrolyten suspendiert und konnten nur sehr schwierig abfiltriert werden. Der Rest ging bis auf eine geringe

Menge flüchtigen Arsenwasserstoffes und die in Lösung verbliebenen Anteile in das Quecksilber. Da sich außerdem das Hg nur schwer vom As befreien läßt, ist die Elektrolyse mit Quecksilberkathode bei Anwesenheit von Arsen nicht zu empfehlen.

Tabelle 4. *Abscheidung von je 1000 mg As, Se, Co und Ni aus schwefelsaurer Lösung: 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)
1	As	0,1	1,5	2,7	19	Co	0,1	1,5	0,35
2	„	0,1	4,0	0,070	20	„	0,1	4,0	0,028
3	„	0,1	8,0	0,013	21	„	0,1	8,0	0,006
4	„	1,5	1,5	6,8	22	„	1,5	1,5	11,8
5	„	1,5	4,0	3,2	23	„	1,5	4,0	0,40
6	„	1,5	8,0	3,4	24	„	1,5	8,0	0,019
7	„	6,0	1,5	43,6	25	„	6,0	4,0	121
8	„	6,0	4,0	44,3	26	„	6,0	8,0	4,2
9	„	6,0	8,0	40,1	27	Ni	0,1	1,5	0,37
10	Se	0,1	1,5	2,9	28	„	0,1	4,0	0,016
11	„	0,1	4,0	0,34	29	„	0,1	8,0	0,004
12	„	0,1	8,0	0,090	30	„	1,5	1,5	9,3
13	„	1,5	1,5	3,9	31	„	1,5	4,0	0,12
14	„	1,5	4,0	2,5	32	„	1,5	8,0	0,017
15	„	1,5	8,0	0,60	33	„	6,0	1,5	363
16	„	6,0	1,5	46,9	34	„	6,0	4,0	93
17	„	6,0	4,0	38,1	35	„	6,0	8,0	0,50
18	„	6,0	8,0	40,5					

Selen schied sich nur ziemlich langsam und aus 6 n schwefelsaurer Lösung unvollständig ab. Das Element ging nur zum geringen Teil in das Quecksilber. Die Hauptmenge blieb als roter, stark mit Hg verunreinigter Niederschlag auf der Kathodenoberfläche liegen.

Kobalt und *Nickel* zeigten in der Abscheidungsgeschwindigkeit merkliche Unterschiede zum Eisen, ließen sich aber aus 0,1—1,5 n schwefelsaurer Lösung noch quantitativ entfernen.

Chrom wurde etwas ausführlicher untersucht (Tab. 5), da nach Literaturangaben bei diesem Element Schwierigkeiten auftreten. In Übereinstimmung mit Etheridge[8] und Chirnside, Dauncey u. Proffitt[5] wurde gefunden, daß der Säuregehalt der Ausgangslösungen möglichst gering sein soll. $K_2Cr_2O_7$-Lösungen mit 1 g Cr/150 ml konnten nicht bei einer Schwefelsäurekonzentration von 0,1 n elektrolysiert werden, da zunächst unter Säureverbrauch Cr^{III}-Sulfat gebildet wurde, welches hydrolysierte und als Hydroxyd ausfiel. Bei der Elektrolyse von Dichromatlösungen bildete sich, wie auch Parks, Johnson u. Lykken[20]

Tabelle 5. *Abscheidung von 1000 mg Cr aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	gelöste Verbindung	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)	
				Cr^{VI}	Cr^{III} + Cr^{VI}
1	Cr^{III}-Sulfat	0,1	1,5	—	0,60
2	„	0,1	4,0	—	0,13
3	„	0,1	8,0	—	0,010
4	„	1,5	4,0	0,10	2,9
5	„	1,5	8,0	0,070	2,1
6	„	6,0	4,0	0,15	475
7	„	6,0	8,0	0,14	463
8	$K_2Cr_2O_7$	0,5	1,5	0,050	14,6
9	„	0,5	4,0	—	0,50
10	„	0,5	8,0	—	0,10
11	„	1,5	4,0	0,12	3,1
12	„	1,5	8,0	0,085	2,3
13	„	6,0	4,0	0,14	496
14	„	6,0	8,0	0,14	483

fanden, auf der Quecksilberoberfläche ein fein verteilter schwarzer Metallniederschlag, der mit Cr^{III}-Lösungen nicht auftrat. Es ist daher zweckmäßig, das Chrom vorher zu reduzieren. Die nach den Elektrolysen in Lösung verbliebenen Anteile bestanden im wesentlichen aus Cr^{III}, zum Teil aber auch aus Cr^{VI}.

Tabelle 6. *Abscheidung von je 100 mg Ga und Mo aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)
1	Ga	0,05	1,5	0,60	11	Mo	0,1	1,5	0,35
2	„	0,05	4,0	0,011	12	„	0,1	4,0	0,18
3	„	0,05	8,0	0,013	13	„	0,1	8,0	0,028
4	„	0,1	1,5	15,5	14	„	1,5	4,0	2,1
5	„	0,1	4,0	0,70	15	„	1,5	8,0	0,28
6	„	0,1	8,0	0,031	16	„	6,0	4,0	39,5
7	„	1,5	4,0	95,0	17	„	6,0	8,0	27,1
8	„	1,5	8,0	90,1					
9	„	6,0	4,0	100,1					
10	„	6,0	8,0	100,4					

Gallium und *Molybdän* (Tab. 6) wurden nur in 100 mg-Mengen angewandt. Ga ging aus schwach saurer (0,05—0,1 n) Lösung quantitativ in das Quecksilber, blieb aber bei der Elektrolyse in 6 n Schwefelsäure vollständig im Elektrolyten. Den 0,05 n schwefelsauren Lösungen waren jeweils 5 g K_2SO_4 zugesetzt worden.

Versuche, 1000 mg *Molybdän* aus 150 ml 1,5 n schwefelsaurer Lösung abzuscheiden, waren ohne Erfolg; nach 8 Std befanden sich noch 860 mg Mo in Lösung. Die dann angewandten geringeren Mengen ließen sich nur aus schwach saurer Lösung praktisch vollständig niederschlagen. Parks, Johnson u. Lykken[20] verwandten nur Mengen von 100 mg MoO_3; Merrill u. Russell[19] arbeiteten bei erhöhten Temperaturen, so daß deren Ergebnisse nicht mit den obigen vergleichbar sind.

c) *Elemente, die sich bei allen untersuchten Bedingungen nur unvollständig abscheiden lassen (Ge, Sb, Te, Mn, Re).*

Die Elemente Ge, Sb, Te, Mn und Re wurden aus den bereits erwähnten Gründen nur in Mengen von je 100 mg (Tab. 7) bzw. 500 mg (Mn, Tab. 8) angewandt.

Tabelle 7. *Abscheidung von je 100 mg Ge, Sb, Te und Re aus schwefelsaurer Lösung, 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)	Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	nicht abgeschieden (mg Metall in 150 ml)
1	Ge	0,1	1,5	47,9	19	Te	1,5	0,25	5,9
2	„	0,1	4,0	16,8	20	„	1,5	0,5	3,0
3	„	0,1	8,0	9,8	21	„	1,5	4,0	8,5
4	„	1,5	4,0	62,7	22	„	1,5	8,0	11,4
5	„	1,5	8,0	42,4	23	„	6,0	0,25	5,7
6	„	6,0	4,0	69,5	24	„	6,0	0,5	3,1
7	„	6,0	8,0	56,2	25	„	6,0	4,0	22,5
8	Sb	1,5	1,5	5,5	26	„	6,0	8,0	81,9
9	„	1,5	4,0	4,9	27	Re	0,1	1,5	55,9
10	„	1,5	8,0	5,7	28	„	0,1	4,0	12,7
11	„	6,0	1,5	9,1	29	„	0,1	8,0	3,2
12	„	6,0	4,0	7,3	30	„	1,5	4,0	38,8
13	„	6,0	8,0	6,9	31	„	1,5	8,0	13,4
14	Te	0,1	0,25	3,3	32	„	6,0	4,0	91,2
15	„	0,1	0,5	1,7	33	„	6,0	8,0	74,7
16	„	0,1	1,0	3,7					
17	„	0,1	4,0	4,2					
18	„	0,1	8,0	4,6					

Beim *Germanium* bildete sich während der Elektrolysen an der Gefäßwandung und auf der Hg-Oberfläche ein schwarzer Metallniederschlag. Eine vollständige Abscheidung konnte im Gegensatz zu Literaturangaben[18] nicht erreicht werden. Um festzustellen, ob durch Bildung von Germaniumwasserstoff Verluste eingetreten waren, wurde in mehreren Fällen außer dem im Elektrolyten verbliebenen auch der abgeschiedene Anteil bestimmt. Innerhalb der analytischen Fehlergrenzen wurde aber immer das gesamte Germanium wiedergefunden, so daß sich höchstens belanglose Spuren von GeH_4 gebildet haben konnten.

Antimon hydrolysierte in 0,1 n Schwefelsäure und wurde daher nur in stärker saurer Lösung untersucht. Es ließ sich immer nur teilweise abscheiden, außerdem blieben nach den Elektrolysen jeweils 5—8 mg des Metalls in der Lösung suspendiert, die gesondert abfiltriert werden mußten. Bei den Versuchen in 1,5 n Schwefelsäure hatte sich Antimonwasserstoff gebildet, der am Geruch erkannt wurde.

Tellur konnte in Übereinstimmung mit den Angaben von Johnson, Weaver u. Lykken[12] nur teilweise abgeschieden werden. Es ging zu einem geringen Teil in das Quecksilber, die Hauptmenge fiel als schwarzer Niederschlag aus. Merkwürdigerweise löste sich mit zunehmender Elektrolysendauer bei allen untersuchten Säurekonzentrationen ein Teil des bereits abgeschiedenen Elementes wieder auf, so daß ein deutliches, reproduzierbares Minimum der Te-Konzentration im Elektrolyten bei 0,5 Std Elektrolysendauer auftrat.

Rhenium schied sich auffällig langsam ab, und innerhalb der Versuchszeiten konnte in keinem Falle eine auch nur einigermaßen vollständige Entfernung aus der Lösung erzielt werden. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Angaben von Lundell u. Hoffman[18].

Tabelle 8. *Abscheidung von 500 mg Mn aus schwefelsaurer Lösung; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	mg MnO_2 an der Anode	nicht abgeschieden (mg Mn in 150 ml)	
				Mn^{VII}	Mn^{II}
1	0,1	0,5	2,8	0,15	7,3
2	0,1	1,5	2,9	0,27	2,7
3	0,1	4,0	2,1	0,21	2,7
4	0,1	8,0	2,7	0,17	2,6
5	1,5	4,0	2,1	0,19	19,4
6	1,5	8,0	2,5	0,28	15,7
7	6,0	4,0	0,3	0,46	66,9
8	6,0	8,0	0,3	0,47	53,7

Beim *Mangan* (Tab. 8) trat während der Elektrolyse ein MnO_2-Niederschlag an der Anode auf, und die Lösung färbte sich durch MnO_4^--Bildung violett. Zusätzlich blieb auch noch niederwertiges Mn im Elektrolyten gelöst. Die Befunde von Chlopin[6] sowie Center, Overbeck u. Chase[1] wurden damit bestätigt. Versuche von McDuffie u. Hazlegrove[7] bei p_H 2,7 und H_2SO_3- oder Oxalsäurezusatz sind mit den obigen nicht vergleichbar.

d) Versuche zur Abscheidung von Sc, La und W aus schwefelsaurer Lösung.

Nach Literaturangaben können Lanthan[18] und Wolfram[17] an Hg-Kathoden teilweise abgeschieden werden. Wie Tab. 9 zeigt, blieben aber

diese Elemente sowie Sc unter den hier angewandten Versuchsbedingungen quantitativ im Elektrolyten. Den 0,05 n schwefelsauren Ausgangslösungen waren jeweils 5 g K_2SO_4 zugesetzt worden. Beim Wolfram wurden wäßrige, etwa 10 bzw. 50 mg W enthaltende Natriumwolframatlösungen unmittelbar vor der Elektrolyse mit der berechneten Schwefelsäuremenge angesäuert. Die erhaltenen Lösungen waren bei ruhigem

Tabelle 9. *Elektrolyse von schwefelsauren Sc-, La- und W-Lösungen mit Hg-Kathode; 5 A, Zimmertemperatur.*

Nr.	Element	H_2SO_4-Normalität	Elektrolysendauer (Std)	mg gegeben	mg im Elektrolyten gefunden
1	Sc	0,05	1,5	100,0	99,9
2	Sc	0,05	8,0	100,0	100,3
3	Sc	0,1	1,5	100,0	100,3
4	Sc	0,1	8,0	100,0	100,1
5	La	0,05	1,5	100,0	99,6
6	La	0,05	8,0	100,0	100,1
7	La	0,1	1,5	100,0	100,4
8	La	0,1	8,0	100,0	99,8
9	W	0,1	4,0	9,9	9,8
10	W	0,1	8,0	9,9	10,0
11	W	0,1	4,0	46,6	46,4
12	W	0,1	8,0	46,6	46,7

Stehen mehrere Stunden lang klar; höhere W-Konzentrationen konnten wegen der Bildung von Niederschlägen nicht untersucht werden. Während der Elektrolysen schied sich etwas WO_3 an der Gefäßwand ab. Dieses wurde nach Beendigung der Versuche mit NH_3 gelöst und mit der in Lösung verbliebenen Menge vereinigt.

Tabelle 10. *Elektrolyse von 1,5 n flußsauren Fe-, Ni- und Sn-Lösungen mit Hg-Kathode; 2 A, etwa 35° C; Versuchsdauer: 4 Std.*

Nr.	Element u. Menge	nicht abgeschieden mg
1	1000 mg Fe	0,13
2	1000 mg Fe	0,10
3	1000 mg Fe	0,11
4	1000 mg Ni	0,10
5	1000 mg Ni	0,11
6	1000 mg Sn	1004
7	100,0 mg Sn . . .	100,3
8	100,0 mg Sn . . .	100,1

e) Abscheidungsversuche aus flußsaurer Lösung.

Da sich in der Literatur Angaben über eine teilweise Abscheidung von Wolframmetall aus HF-Lösung fanden[11], wurde untersucht, ob auch in diesem Medium wirksame Trennungen erzielt werden können. Die

wenigen, orientierenden Versuche mit Fe und Ni (Tab. 10) zeigen bereits, daß diese beiden Elemente aus flußsauren Lösungen quantitativ in das Quecksilber gehen, während Sn im Gegensatz zu dem Verhalten in Schwefelsäure vollständig in der wäßrigen Phase bleibt. Es bestehen also hier zusätzliche Trennungsmöglichkeiten.

VI. Trennungsversuche.

Die Elektrolyse mit Quecksilberkathoden ist schon häufig zur Abtrennung großer Eisenmengen von Al, V, Ti, BO_3^{3-}, PO_4^{3-}, U und anderen Elementen, für die Entfernung von Zn aus saurer Lösung und zur Durchführung verschiedener weiterer Trennungen verwendet worden. Dabei sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

a) Trennung abscheidbarer Elemente von solchen, die sich unter keinen Bedingungen abscheiden lassen.

b) Trennung bei hoher Säurekonzentration quantitativ abscheidbarer Elemente von solchen, die nur bei geringer Acidität der Lösungen abgeschieden werden.

Zu den unter a) genannten Trennungen wurden einige Versuche mit Lösungen durchgeführt, die neben 1000 mg Fe noch je 0,1 mg V, Ti, B, U oder P enthielten (Tab. 11). Bei allen Versuchen wurden innerhalb der Analysengenauigkeit vollständige Trennungen erzielt, und zweifellos ist die Grenze der Leistungsfähigkeit des Verfahrens bei dem Mengenverhältnis 10000:1 noch nicht erreicht. Störungen wurden bei derartigen Trennungen nicht beobachtet und sind auch in der Literatur nur in einzelnen Sonderfällen beschrieben (s. u.).

Tabelle 11. *Trennung des Eisens von B, P, Ti, V und U durch Elektrolyse mit Hg-Kathode; 1000 mg Fe als Sulfat in 150 ml 0,1 n Schwefelsäure gelöst; 5 A, Zimmertemperatur; Elektrolysendauer: 1,5 Std.*

Nr.	Element	mg gegeben	mg gefunden
1	B als Na-Borat	0,098	0,107; 0,096; 0,090 0,107; 0,101
2	P als Na-Phosphat . .	0,100	0,105; 0,097; 0,096
3	Ti als Ti^{IV}-Sulfat . . .	0,100	0,104; 0,104; 0,101
4	V als NH_4-Vanadat . .	0,102	0,097; 0,103; 0,106
5	U als Uranylacetat . .	0,100	0,096; 0,104; 0,096

Die unter b) angeführten Trennungsmöglichkeiten schienen nach den Versuchen der Tab. 3 und 6 beim Eisen und Gallium realisierbar zu sein: Aus 6 n Schwefelsäure wird das erste noch quantitativ, das letzte aber überhaupt nicht mehr abgeschieden. Zur Trennung des Eisens vom Gallium wurden daher 6 n schwefelsaure Lösungen mit 1000 mg Fe + 100 mg

Ga/150 ml 8 Std lang elektrolysiert (Tab. 12). Die Abscheidung des Eisens war dabei aber stark verzögert, während gleichzeitig ein Teil des Galliums mit abgeschieden wurde. Da auch Kollock u. Smith [11] ähnliche Störungs-

Tabelle 12. *Versuch einer Fe — Ga-Trennung. Ausgangslösungen: 1000 mg Fe + 100 mg Ga als Sulfate in 150 ml 6 n Schwefelsäure gelöst; 5 A, Zimmertemperatur; Elektrolysendauer: 8 Std.*

Nr.	mg Fe nicht abgeschieden	mg Ga nicht abgeschieden
1	23,7	76,9
2	24,2	75,1
3	23,1	77,3

erscheinungen bei Versuchen zur Abtrennung des Kupfers von Zn und Fe in stark saurer Lösung beobachteten, führt die Variation der Schwefelsäurekonzentration allein im allgemeinen wohl nicht zu neuen Trennungen.

VII. Ergebnisse.

Auf Grund der obigen Versuche und der Literaturangaben kann man über die Elektrolyse mit Quecksilberkathoden etwa die folgenden Aussagen machen:

1. Die Ausscheidung wird günstig beeinflußt durch eine große Quecksilberoberfläche sowie durch Rühren der Lösung und des Quecksilbers [16]. Der Abstand der Anode von der Kathode soll etwa 8 mm betragen [4, 20].

2. Die Abscheidungsgeschwindigkeit verringert sich stark mit der Konzentration des elektrolysierten Elementes [4, 5, 14, 15, 21]. Man arbeitet demnach zweckmäßig mit nicht zu verdünnten Lösungen.

3. Elektrolysiert man in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Ammoniumsalzen, so bildet sich störendes NH_4-Amalgam, wenn die Säurekonzentration wesentlich kleiner als 0,1 n ist. Durch Temperaturerhöhung kann diese Störung ausgeschaltet werden.

4. Je niedriger die Säurekonzentration ist, desto schneller und vollständiger verläuft die Abscheidung. Das gilt für alle in dieser Arbeit in schwefelsaurer Lösung untersuchten Elemente.

5. Bei Säurekonzentrationen von 0,1—6 n Schwefelsäure können mit dem angegebenen Gerät Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Bi und Fe (und wahrscheinlich auch Ag, Au, Hg und ein Teil der Pt-Metalle) in maximal 8 Std (5 A) zu mindestens 99,99% aus Lösungen mit etwa 1 g Metall/150 ml entfernt werden.

6. Bei Säurekonzentrationen von 0,1—1,5 n Schwefelsäure können außer den obigen Elementen nach Co und Ni unter den gleichen Bedingungen zu $> 99{,}99\%$ abgeschieden werden.

7. Bei sehr geringer Säurekonzentration (ungefähr 0,1 n) lassen sich auch Ga, As, Se und Cr vollständig aus schwefelsauren Lösungen entfernen.

8. Unter den angegebenen Bedingungen (5 A, Elektrolysendauer 8 Std) werden bei Säurekonzentrationen von 0.1—6 n Schwefelsäure Ge, Sb, Te, Mn und Re (und wahrscheinlich auch Ru[10]) nur teilweise abgeschieden.

9. Mo darf nicht in zu hoher Konzentration in der Ausgangslösung vorliegen.

10. As und Sb gehen teilweise als Hydride, Os als Oxyd flüchtig[18].

11. Nach den Elektrolysen bleiben As, Sb, Mn (als MnO_2), Ge, Se, Te (und evtl. Cr) teilweise in den Lösungen suspendiert und müssen gesondert durch Filtration entfernt werden.

12. Cr geht bei der Elektrolyse einer Cr^{III}-Lösung vollständig in das Quecksilber; liegt eine Cr^{VI}-Lösung vor, so bleibt es teilweise elementar im Elektrolyten suspendiert[8, 20].

13. Durch Elektrolyse flußsaurer Lösungen sind quantitative Abscheidungen, z. B. von Fe und Ni, durchführbar und in Schwefelsäure nicht erreichbare Trennungen wahrscheinlich möglich.

14. Bei gleichzeitiger Abscheidung mehrerer Elemente treten — vermutlich durch Änderung der Überspannungen — gegenseitige Beeinflussungen auf[5, 15]. Insbesondere können edle Metalle zu Störungen bei der Abscheidung unedler Anlaß geben[9].

15. Enthält die Lösung in größerer Konzentration ein nicht abscheidbares Element, das durch teilweise Reduktion zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe ein Redox-Puffersystem bildet (z. B. U^{IV}/U^{III}, Ti^{IV}/Ti^{III}, V^{III}/V^{II}), so kann dadurch die Abscheidung unedler Metalle verzögert oder verhindert werden[9].

16. Die Amalgame von Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, Mo und Mn können durch Schütteln mit konz. Salzsäure schnell vollständig zersetzt werden.

17. Nach Elektrolysen unter den oben angegebenen Bedingungen lassen sich immer noch Spuren der abgeschiedenen Elemente im Elektrolyten nachweisen. Außerdem wird eine geringe Menge an Quecksilber gelöst.

18. Durch Elektrolyse bei konstantem Potential können verschiedene abscheidbare Elemente voneinander getrennt werden[16].

Die Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen mit Quecksilberkathoden ist also aller Voraussicht nach als bequeme und außerordentlich wirksame *Trennungsmethode* anzusehen, wenn große Mengen an Cu, Zn, Cd, Ga,

In, Tl, Sn, Bi, Cr, Fe, Co oder Ni (und sicherlich auch an Ag, Au, Hg und Pt-Metallen außer Ru) von Elementen getrennt werden sollen, die sich nicht abscheiden lassen. (Über die Anwendung zur Abscheidung von kleinen Metallmengen vgl. Furman, Bricker u. McDuffie[9].)

Die als Amalgame abgeschiedenen Elemente können im Falle der unter 16. genannten Metalle durch Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure leicht vollständig wieder in Lösung gebracht und dann bestimmt werden. Zur Bestimmung der anderen abgeschiedenen Elemente müssen umständlichere Hg-Abtrennungsmethoden (z. B. Destillation) oder die prinzipiell ungünstige Auswaage des gesamten Amalgams herangezogen werden. Als *Bestimmungsmethode* für abscheidbare Elemente dürfte das Verfahren daher nur von geringerer Bedeutung sein.

Soweit sich bisher überblicken läßt, ist die Anwendung der Methode nicht zu empfehlen bei Gegenwart von Ge, As, Sb, Te, Mn und Re (sowie Os und Ru).

Das Verfahren ist nur bedingt zu empfehlen bei Anwesenheit von Se, da dieses Element größtenteils im Elektrolyten suspendiert bleibt.

Noch ungenügend untersucht sind Störungseffekte bei gleichzeitiger Abscheidung mehrerer Elemente, der Einfluß der Temperatur und eines Quecksilberwechsels, Abscheidungen in Gegenwart anderer Anionen als SO_4^{2-} (z. B. ClO_4^-, PO_4^{3-}, F^-) oder in alkalischer Lösung, sowie Elektrolysen bei kontrolliertem Potential.

Zusammenfassung.

Mit einem einfachen Gerät wird eine größere Anzahl von Elementen elektrolytisch an Hg-Kathoden abgeschieden. Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Vollständigkeit der Abscheidung wird festgestellt, Elektrolysen in HF-Lösungen werden durchgeführt und einige Trennungen nachgeprüft.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Fischer für Institutsmittel und dem Verband der Chemischen Industrie für Zuwendungen, mit denen diese Arbeit durchgeführt werden konnte.

Literatur.

[1] Angerer, E. von: „Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen", 3. Aufl., S. 10; Braunschweig: Vieweg 1936. — [2] Bock, R., u. K.-G. Hackstein: Diese Z. **138**, 337 (1953). — [3] Böttger, W.: „Physikalische Methoden der Analytischen Chemie", 2. Aufl., Bd. 2, S. 358; Leipzig: Akad. Verlagsges. 1949. — Casto, C. C., in: Natl. Nuclear En. Ser. Div. VIII, Bd 1. Analytical Chemistry of the Manhattan Project, S. 511; New York: McGraw Hill Book Co. 1950. — [4] Center, E. J., R. C. Overbeck u. D. L. Chase: Analyt. Chemistry **23**, 1134 (1951); vgl. diese Z. **136**, 121 (1952). — [5] Chirnside, R. C., L. A. Dauncey u. P. M. C. Proffitt: Analyst **68**, 175 (1943). — [6] Chlopin, N. J.: Diese Z. **107**, 104 (1936). — [7] McDuffie, B., u. L. S. Hazlegrove: Analyt. Chemistry **24**, 826 (1952); vgl. diese Z. **138**, 206 (1953). — [8] Etheridge, A. T.: Analyst **67**, 9 (1942). — [9] Furman, N. H., C. E. Bricker u. B. McDuffie: J. Washington Acad. Sci. **38**, 159

(1948). — [10] Graham, R. P., u. J. A. Maxwell: Chem. Reviews **46**, 471 (1950). — [11] Jackson, K. S., A. S. Russell u. J. L. Merrill: J. chem. Soc. (London) **1929**, 2394; vgl. diese Z. **87**, 220 (1932). — [12] Johnson, H. O., J. R. Weaver u. L. Lykken: Analyt. Chemistry **19**, 481 (1947). — [13] Johnson, R. A., u. F. P. Kwan: Analyt. Chemistry **23**, 651 (1951); vgl. diese Z. **135**, 433 (1952). — [14] Kollock, L. G., u. E. F. Smith: J. Amer. chem. Soc. **27**, 1255 (1905); vgl. diese Z. **48**, 293 (1909); **49**, 602 (1910). — [15] Kollock, L. G., u. E. F. Smith: J. Amer. chem. Soc. **29**, 797 (1907). — [16] Lingane, J. J.: Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. **16**, 147 (1944). — Anal. chim. Acta **2**, 584 (1948); vgl. diese Z. **131**, 356 (1950). — [17] Lukens, H. S.: Trans. Amer. elektrochem. Soc. **52**, 309 (1927); vgl. diese Z. **75**, 249 (1928). — [18] Lundell, G. E. F., u. J. I. Hoffman: „Outlines of Methods of Chemical Analysis"; New York: Wiley 1938. — [19] Merrill, J. L., u. A. S. Russell: J. chem. Soc. (London) **1929**, 2389; vgl. diese Z. **87**, 219 (1932). — [20] Parks, Th. D., H. O. Johnson u. L. Lykken: Analyt. Chemistry **20**, 148 (1948). — [21] Pavlish, A. E., u. J. D. Sullivan: Metals u. Alloys **11**, 56 (1940). — [22] Russell, A. S.: J. chem. Soc. (London) **1929**, 2398. — [23] Sandell, E. B.: „Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2. Aufl.; New York: Intersci. Publ. 1950. — [24] Scherrer, J. A.: J. Res. nat. Bur. Standards (Res. Pap. 1126) **21**, 95 (1938). — vgl. diese Z. **118**, 353 (1939/40). — [25] Snell, F. D., u. C. T. Snell: „Colorimetric Methods of Analysis", 3. Aufl., Bd. 2; New York: van Nostrand 1949.

Priv.-Doz. Dr. R. Bock, Hannover, Callinstr. 46.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Über einen papierchromatographischen Nachweis von Methylol-Verbindungen*.

Von

Helmut Zahn und Adolf Räuchle.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 10. März 1953.)

Im Zusammenhang mit präparativen Untersuchungen über die Formalisierung von Fasern war die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Oxy-Methyl-Verbindungen erforderlich. Hierzu wurden zunächst die bekannten Verbindungen: Dimethylolharnstoff[1], o-Oxymethylphenol (Saligenin)[2], N-Oxymethylacetamid[3], Hexamethylolmelamin[3] in reiner kristallisierter Form dargestellt. 2-gewichtsprozentige Lösungen dieser Verbindungen in Wasser wurden auf Whatman Nr. 1-Papier chromatographiert. Außerdem wurde eine handelsübliche Lösung von Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat[1] geprüft, welche vermutlich im wesentlichen Dimethylolharnstoff enthält. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von 80 Volumteilen n-Propanol und 20 Volumteilen Wasser. Man

* Vgl. hierzu die Arbeit von J. H. Freeman, der eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Methylolphenol durch Papierchromatographie in Analyt. Chemistry **24**, 955, 2001 (1952) beschreibt.

chromatographierte aufsteigend auf 16 × 16 cm Blättern. Die Chromatographierdauer betrug 3 Std. Zum Nachweis der Methylolverbindungen bewährte sich fuchsinschweflige Säure („Schiffsches Reagens", Merck).

Die Chromatogramme wurden zunächst in einem nicht zu warmen Raume an der Luft getrocknet. Dann wurden sie mit fuchsinschwefliger Säure besprüht und noch feucht über einer offenen Flasche mit konzentrierter Salzsäure kurz geräuchert. Nach Einbringen in einen auf

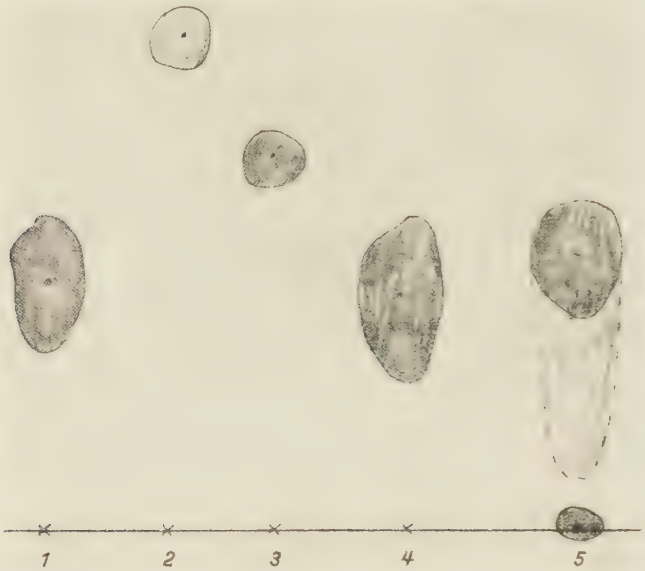

Abb. 1. *1* Dimethylolharnstoff; *2* o-Oxymethylphenol (Saligenin); *3* *N*-Oxymethylacetamid; *4* Vorkondensatlösung der Industrie (Dimethylolharnstoff); *5* Hexamethylolmelamin.

105—110°C eingestellten Trockenschrank waren die Verbindungen 1, 3 und 4 als deutlich scharfe rotviolette Flecken. Verbindung 2 als hellblauer Fleck zu erkennen. Die Flecken von 1 und 4 waren bereits in der Kälte schwach sichtbar, während sich Fleck 3 erst später und Fleck 2 erst nach etwa 15 min auf dem Papier abzeichneten (vgl. Abb. 1). Je stabiler die Methylolverbindung ist, um so langsamer wird Formaldehyd abgespalten.

Da das Räuchern der Chromatogramme mit konzentrierter Salzsäure nur bei einiger Übung gut zu reproduzieren ist, wurde nach einem leichter zu standardisierenden Verfahren gesucht. Das Räuchern mit konzentrierter Salzsäure ließ sich jedoch nicht umgehen, da die Abspaltung des Formaldehyds in der Hitze im sauren Medium beschleunigt wird. Unterläßt man das Räuchern, so färbt sich das ganze besprühte Chromatogramm im Trockenschrank rot, so daß die Flecken nicht mehr zu unter-

scheiden sind. Auch die mit HCl geräucherten Chromatogramme färben sich nach einigen Tagen vollständig rot. Sie halten sich jedoch einige Stunden nach der Entwicklung.

Eine andere Möglichkeit der sauren Abspaltung des Formaldehyds besteht in der Anwendung einer gesättigten Ammoniumchloridlösung, die bei erhöhten Temperaturen infolge Abspaltung von Ammoniak sauer reagiert. Man arbeitet folgendermaßen: Das mit Schiffschem Reagens besprühte Chromatogramm läßt man bei ungefähr 25—30° C trocknen, besprüht mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid und trocknet bei etwa 30° C. Anschließend wird bei 110° C im Trockenschrank entwickelt. Die einzelnen Flecken kommen ebenso klar und deutlich heraus wie bei der zuerst beschriebenen Methode.

Die gefundenen R_f-Werte sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. R_f-*Werte einiger Methylolverbindungen in 80%igem Propanol auf* Whatman Nr. 1-Papier.

Verbindung	Fp.	R_f in 80%igem Propanol
1 Dimethylolharnstoff*	126° C	0,47
2 o-Oxymethylphenol (Saligenin)	82° C	0,93
3 N-Oxymethylacetamid	52° C	0,69
5 Hexamethylolmelamin	Zers. P. 250° C	0,60

* Vgl. auch 4 der Abb. 1.

Bemerkungen über die Darstellung der Verbindungen.

1 wurde dargestellt nach A. Einhorn und A. Hamburger: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 26 (1908). Das Eindunsten im Exsiccator erfolgte über P_2O_5.

2 wurde dargestellt nach A. Einhorn u. C. Ladisch: Liebigs Ann. Chem. **343**, 265 (1905). Das nach der Vorschrift entstandene syrupöse Produkt konnte erst nach zweimaligem Abpressen auf Ton und Anfeuchten mit Aceton, dann nochmaligem Lösen in Aceton, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen rein kristallisiert erhalten werden. Es zersetzt sich langsam unter Rotfärbung.

3 wurde dargestellt nach O. Mannasse: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2409 (1894); Lederer: J. prakt. Chem. **50**, 223 (1894).

4. Eine 15%ige wäßrige Vorkondensatlösung (Dimethylolharnstoff).

5 wurde dargestellt nach A. Gams, G. Widmer u. W. Fisch: Helvet. chim. Acta **24**, 315 E (1941). 1 Mol Melamin und 6 Mole Formaldehydlösung (40%ig) wurden im schwach alkalischen Gebiet 10 min auf ungefähr 90° C erhitzt. Die beim Erkalten entstandene weiße, körnige Ausscheidung wurde im Vakuum bei 45° C getrocknet. Die Verbindung zersetzt sich beim Eintauchen in ein 250° C heißes Ölbad.

Herrn Dr. O. Eisenhut, Krefeld, danken wir für wertvolle Anregungen.

Priv.-Doz. Dr. H. Zahn, Heidelberg, Keplerstr. 55.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. A. C. S. VAN HEEL[1] bespricht die *elementaren Grundlagen für den richtigen Gebrauch von Spektralapparaten* und behandelt zunächst die historische Entwicklung der Spektralgeräte seit dem klassischen Versuch von J. NEWTON. Anschließend werden die für die Beurteilung eines Spektrographen wesentlichen Begriffe wie das Auflösungsvermögen, seine Abhängigkeit vom Prismenmaterial, der Einfluß der Spaltbreite auf Lichtstärke und spektrale Reinheit, die Kollimatorbrennwerte sowie die Erhöhung der Lichtstärke durch reflexmindernde Schichten erörtert. Den Schluß der Arbeit bildet eine Diskussion der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten moderner Gitter.

A. C. S. VAN HEEL[2] beschreibt zunächst ein einfaches Spektrometer sowie einen einfachen, lichtstarken Spektrographen für den sichtbaren Spektralbereich. Bei dem Spektrometer handelt es sich um ein unter Verwendung eines Umlenkprismas, zweier Spalte sowie eines FÉRY-Prismas aufgebautes Gerät; der Spektrograph besteht aus einem 80 cm-Fernrohrobjektiv (6,3 cm Durchmesser) als Kollimatorlinse, einem f/1,8-Ernostar-Kameraobjektiv sowie einem mit Zimtsäureäthylester oder α-Methylnaphthalin gefüllten Flüssigkeitsprisma. Nach einem Hinweis auf die Verwendbarkeit von Gitterkopien bei Spektraluntersuchungen berührt der Verfasser in äußerst knapper Form das Prinzip der in den USA entwickelten, mit Vervielfacherzellen arbeitenden Quantometer sowie die — besonders für gasanalytische Untersuchungen im Ultrarot unentbehrlichen — Absorptionsküvetten, deren wirksame Länge durch mehrfache Reflexion vervielfacht ist.

YVONNE M. F. MULLER und D. L. VOGEL[3] besprechen die theoretischen Grundlagen sowie die Anwendung der von SCRIBNER und MULLIN entdeckten „Carrier-Methode" zur Untersuchung linienreicher Elemente, besonders von *Uranpräparaten*. Bei diesem Verfahren wird das linienreiche Spektrum des Grundelements, das Nachweis und Bestimmung der Verunreinigungen erschwert, durch Zusatz des „Carrier", einer Substanz, deren Flüchtigkeit und Ionisationspotential zwischen dem von Grundelement und Verunreinigung liegt, unterdrückt. MULLER und VOGEL berichten über die mit *Galliumoxyd*, *Silberchlorid*, *Calcium-* und *Aluminiumoxyd* als Carrier vorliegenden Erfahrungen sowie über die Ergebnisse eigener Versuche, welche besonders der Frage geeigneter Mischungsverhältnisse von Probe und Carrier galten und kommen zu dem Ergebnis, daß je nach dem Carrier recht verschiedene Mischungen angewendet werden müssen. Versuche der Verfasser, Molybdänsulfid, Calciumtitanat-silicat und Mangan-Eisen-Wolframat mit Chlorsilber als Carrier zu analysieren, mißlangen.

---

[1] Chem. Weekbl. **1952**, 410 [Holländisch]. Technische Hochschule Delft.
[2] Chem. Weekbl. **1952**, 409 [Holländisch]. Technische Hochschule Delft.
[3] Chem. Weekbl. **1952**, 395 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

R. O. Scott und A. M. Fraser[1] beschreiben einen einfachen, aus Stahl angefertigten *Elektrodenhalter*, der zylindrische Elektroden aus Graphit, Kohle oder Metall bis zu einem Durchmesser von etwa 6 mm festhalten kann und sich leicht bedienen läßt. Der Elektrodenhalter ist zangenförmig ausgebildet; die zum Festhalten der Elektroden dienenden Backen werden von einer Druckfeder zusammengepreßt und können durch Druck auf zwei am anderen Ende der Zange angebrachte Kunststoffflächen, welche eine Bedienung des heißen Halters ermöglichen sollen, geöffnet werden. Der in erster Linie für das Universalstativ nach de Gramont der Firma Hilger vorgesehene Elektrodenhalter hat sich nach Angabe der Verfasser bei zahlreichen Arbeiten bestens bewährt.

R. St. J. Emery[2] verweist auf die *Bedeutung der Gasatmosphäre bei spektrochemischen Untersuchungen* und beschreibt eine einfache und stabile Analysenkammer, welche qualitative und quantitative Untersuchungen in beliebigen Gasen ermöglicht. Sie ähnelt einem Probierglas mit zwei seitlich angesetzten Tuben und besteht aus schwerschmelzbarem Glas. Zur Zu- und Ableitung von Gasen dienen zwei Rohrstutzen und für den Lichtaustritt ist ein aufgekittetes Quarzfenster vorgesehen. Die Elektrodenhalter, welche durch die Tuben in das Entladungsgefäß eingeführt werden, bestehen aus Messing; der obere Elektrodenhalter ist mit Hilfe einer Mikrometerschraube verstellbar. Die Arbeit enthält neben Zeichnungen von Analysenkammer und Elektrodenhaltern eine Abbildung der vollständigen, an einem de Gramont-Stativ benutzten Anordnung. — Der Verfasser gibt an, daß die Analysenkammer, deren Volumen 175 ml beträgt, mit 900–1800 ml Gas völlig ausgespült werden kann und daß die Auswechslung der Elektroden — d. h. der Übergang zur nächsten Probe — nicht mehr als 3—4 min in Anspruch nimmt. Die Vorteile der Anwendung bestimmter Gase werden am Beispiel eines *Werkzeugstahls*, dessen Spektren in Luft und Argon aufgenommen wurden, sowie am Beispiel einer *Kohlenstoffbestimmung in Stahl* überzeugend demonstriert. Die Arbeit von Emery ist nach Auffassung des Referenten ein schöner Beitrag zur Technik spektrochemischer Untersuchungen in einer definierten Gasatmosphäre.

H. Bückert[3] verweist in seiner Veröffentlichung auf die Bedeutung des Abreißbogens für spektrochemische Analysen und betont, daß bei quantitativen Untersuchungen im Lichtbogen folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen. 1. Genaue Einhaltung des vorgeschriebenen Elektrodenabstandes, 2. Anregung mittels einer bestimmten, konstanten Folge von Stromstößen, in strenger Abhängigkeit von der Netzfrequenz, sowie 3. die Möglichkeit, Stromstärke und Spannung zu messen und zu regeln.

Anschließend an einen kurzen Überblick über die bisherige Entwicklung des Abreißbogens beschreibt der Verfasser das von der Optica neu entwickelte *Bogengerät*. Dieses ermöglicht die Erzeugung eines mit Hochfrequenz gezündeten Wechselstromabreißbogens, dessen Stromstärke zwischen 0,3 und 15 Amp. und dessen Arbeitsspannung zwischen 150 und 300 Volt gewählt werden kann. Zünddauer und stromlose Ruhedauer können bei diesem Apparat — im Gegensatz zu den bisherigen, kontinuierlich veränderlichen Anordnungen — in 20 verschiedenen feststehenden Verhältnissen eingestellt werden und zwar beträgt die größte Zünddauer 2 sec, die geringste Zünddauer $^1/_{20}$ sec. Das Verhältnis zwischen Zünd- und

[1] Spectrochim. Acta **4**, 472 (1952). Macaulay Inst. for Soil Res., Craigiebuckler, Aberdeen (England).

[2] Spectrochim. Acta **4**, 513 (1952). G. K. N. Res. Labor., Ettingshall, Wolverhampton.

[3] Spectrochim. Acta **4**, 525 (1952). Optica, Soc. p. Az., Milano.

Ruhedauer läßt sich zwischen 2 zu 1 und 1 zu 58 wählen, so daß Materialien verschiedenster Art ohne Gefahr des Abschmelzens untersucht werden können. Die Regelung der Schaltzeiten erfolgt mechanisch mit Hilfe eines von einem Synchronmotor angetriebenen Schaltwerks mit Kontaktwalze. Mit dem Gerät kann auch ein Wechselstromdauerbogen mit Stromstärken zwischen 0,3—15 Amp. bei Spannungen zwischen 150—300 Volt betrieben werden. Bei dieser Anwendung bleibt das mechanische Schaltwerk unbenutzt, während der hochfrequente Zündkreis meist nur zur ersten Zündung dient. Metallelektroden verlangen allerdings eine dauernde Einschaltung des Zündkreises. — Zur Erzeugung eines Gleichstromdauerbogens, dessen Stromstärke ebenfalls zwischen 0,3 und 15 Amp. geregelt werden kann, werden alle 3 Phasen des im Gerät vorhandenen Eingangstransformators herangezogen. Bei Anwendung von Selengleichrichtern in dreifacher Graetz-Schaltung erhält man aus dem Drehstrom einen Gleichstrom geringer Welligkeit, der für zahlreiche Untersuchungen geeignet ist. — Da Zünddauer und stromlose Ruhedauer beim Bückertschen Bogengrät durch Wahl der Schaltstufe festgelegt sind, sind lediglich die Spannung sowie die Bogenstromstärke zu überwachen. H. Bückert bestimmt die Spannung am Ausgang des Regeltransformators und verwendet als Maß der Bogenstromstärke die Spitzenstromstärke, da diese von der Zünddauer bzw. Ruhedauer unabhängig ist. Das für diesen Zweck entwickelte elektronische Meßgerät, bei welchem die Meßbereiche von 0—7,5 und 0—15 Amp. vorgesehen sind, wird nicht näher beschrieben. W. Schuhknecht.

G. Oplinger[1] beschreibt ein *Rechengerät für die spektrochemische Analyse*, dem er die bekannte Seidelsche Transformation der Schwärzungskurve zugrunde legt. Er bemüht sich um eine Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit der photographischen Platte, aus der eine verschiedene Neigung der Kennlinien resultiert. Hierfür wird einiges experimentelles Material vorgelegt, welches die Grundlage für die erforderlichen Eichkurven bzw. für die Teilung der Skalen liefert. — Außer einer älteren Veröffentlichung aus dem Jahre 1941 sind leider die bekannten Arbeiten von H. Kaiser zu dem vorliegenden Problem nicht berücksichtigt. J. van Calker.

W. D. Treadwell, E. Amrein und A. E. R. Bodener[2] führten *spektrochemische Bestimmungen des Silbergehaltes von synthetischen Blei-Silber-Legierungen* mit 0,1—1,6% Ag unter besonderer Rerücksichtigung der metallographischen Vorgeschichte der Proben durch. Sie verwendeten dachförmig zugeschnittene Probestäbchen von 1×5 mm Endfläche und regten bei 4 mm Elektrodenabstand mit Hilfe des Funkenerzeugers nach Feussner ($^1/_1$ C, $^1/_{10}$ L, Stufe 4) an. Zu den Aufnahmen diente der Quarzspektrograph Qu 24 bei 50 μ Spaltbreite; die Vorfunkzeit betrug 120, die Belichtungszeit 45—60 sec. Photometriert wurden die Linienpaare Ag 3280,7—Pb 3572,7 AE und Ag 3382,9—Pb 3572,7 AE.

Während die Parallelbestimmungen bei Verwendung frisch hergestellter, abgeschreckter Legierungen nur um $\pm 5\%$ schwankten, ergaben die nach sechswöchigem Lagern der Proben durchgeführten Kontrollanalysen nur die Hälfte des tatsächlichen Silbergehalts. Die Verfasser konnten durch metallographische Untersuchung feststellen, daß in den frisch hergestellten Legierungen homogene Ag-Pb-Mischkristalle, in den gealterten Proben hingegen freies Ag vorlag; die von ihnen versuchte theoretische Begründung der verschiedenen Intensität der Silberlinien in beiden Fällen stimmt auch quantitativ mit den Beobachtungen gut überein. Die Arbeit zeigt erneut, wie wichtig die Kenntnis der metallurg. Vorgeschichte von

[1] Analyt. Chemistry **24**, 807 (1952). Solv. Proc. Div., All. Chem. & Dye Corp., Syracuse, NY.

[2] Helvet. chim. Acta **35**, 765 (1952). Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.

Legierungen bei spektrochemischen Untersuchungen sein kann. Nach Auffassung des Referenten wäre eine Erweiterung der Studie durch systematische Variation der Anregung, etwa unter Verwendung der Multisource von großem Interesse.

B. Zak, J. D. Chase, G. B. Myers und A. J. Boyle[1] entwickelten ein *spektrochemisches Verfahren zur Bestimmung von Gold in Serum*, das durch nachstehende Angaben charakterisiert sei. 4 ml des zu untersuchenden Serums werden mit 1 ml Standardlösung — einer Lösung von 8 g NaOH + 90 mg Pb $(NO_3)_2$ im Liter — versetzt und unter Verwendung des A.R.L.-Solution Excitation Attachment untersucht. Bei der letztgenannten Einrichtung wird eine rotierende Graphitscheibe, welche zum Teil in die Probelösung eintaucht, kontinuierlich von derselben benetzt und mit Hilfe eines zugespitzten Graphitstäbchens als Gegenelektrode angefunkt[2]. Zur Anregung dient der 2 KVA-A.R.L.-Hochspannungsfunkenerzeuger, der mit 80 Volt Primärspannung und Selbstinduktion 8 betrieben wird. Bei Beginn der Untersuchung wird zunächst 120 sec lang ohne Lösung und hierauf 120 sec lang mit Lösung vorgefunkt, erst dann wird 120 sec lang bei etwa 2 mm Elektrodenabstand belichtet. — Die Aufnahmen erfolgen mit dem 1,5-Meter-A.R.L.-Gitterspektrographen, — wahrscheinlich bei 60 μ breitem Spalt in der ersten Ordnung — auf Eastman-Spectrum-Analysis-Film Nr. 1. Ausgemessen und unter Verwendung von Vergleichsaufnahmen ausgewertet wird das Linienpaar Au 2675,95 AE + Pb 2833,07 AE. Die Arbeit enthält Angaben über die angewendeten synthetischen Vergleichslösungen sowie die Ergebnisse von Beleganalysen, welche die praktische Brauchbarkeit der einfachen Arbeitsvorschrift erkennen lassen. Der relative Fehler der kleinen Goldgehalte beträgt maximal 12%. W. Schuhknecht.

Die spektralanalytische Bestimmung der Verunreinigungen im Aluminium und seinen Legierungen behandelt T. Török[3] in einer sehr ausführlichen Arbeit. Der Verf. verwendet den Feussnerschen Funkenerzeuger (abgekürzt FF) oder einen selbstzündenden Abreißbogen (Abg), dessen Eigenschaften im Hinblick auf das spezielle Problem im einzelnen durch oszillographische Messung des Strom- und Spannungsverlaufs untersucht werden. Weiterhin werden verschiedene Spektrographentypen und Plattensorten geprüft, so daß sich schließlich optimale Bedingungen ergeben, die in einer allgemeinen Arbeitsvorschrift zusammengefaßt werden: Rasch abgekühlte Elektroden mit ebener Stirnfläche, Durchmesser 3,5 mm; Elektrodenabstand 2 mm; Feussner-Funken U = 22 kV, C = 3300 pF, L = 0,8 m Hy; Vorfunkzeit ½ min oder Abreißbogen 110 V, 50 Per. Kurzschlußstrom 25 A. Verhältnis der Brenn- zur Abkühlzeit 1:6, Bogenzahl/min. 130, keine Vorbogenzeit. Linienpaare: Cu I 3247,5 : Al I 3082,2 (FF). — Zn I 3345,0/6 : Al I 3082,2 (FF), Al I 3064,3 (Abg). — Ti II 3349,0/4 : Al I 3082,2 (FF), Al I 3064,3 (Abg). — V II 3102,3 : Al I 3082,2 (FF). — V I 3184,0 : Al I 3082,2 (FF), Al I 3064,3 (Abg). — Cr I 2677,2 : Al I 2652,2 (FF). — Cr I 3593,5 : Al I 3479,8 (Abg). — Mn II 2949,2 : Al II 2816,2 (FF u. Abg). — Mn II 2593,7 : Al II 2816,2 (FF u. Abg). — Mn I 2794,8 : Al I 3064,3 (Abg). — Mn I 2801,1 : Al I 3064,3 (Abg). — Ni I 3414,8 : Al I 3082,2 (FF), Al 3479,8 (Abg). — Mg II 2790,8 : Al II 2816,2 (FF). — Mg II 2795,5 : Al II 2816,2 (FF), Al I 3064,3 (Abg). J. van Calker.

S. Muir und A. D. Ambrose[4] entwickelten eine kombinierte chemisch-spektrochemische Methode zur *Bestimmung von gelöstem Aluminium und Aluminiumoxyd*

[1] J. Labor. clin. Med. **39**, 660 (1952). Wayne Univ. u. City of Detroit Receiving Hospital.

[2] Vgl. diese Z. **136**, 351 (1952); **137**, 361 (1952).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hunh. **1**, 288 (1951). Rákosi Mátyás-Werke, Budapest.

[4] Spectrochim. Acta **4**, 482 (1952). Stewarts and Lloyds Ltd. Corby, Northants.

in Stahl. — Man läßt auf 5 g des zu untersuchenden Stahls eine Mischung von 10 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml Wasser einwirken; bei dieser Behandlung bleibt neben Kieselsäure und Carbiden auch das als Tonerde vorliegende Aluminium zurück und kann abfiltriert werden. Der Niederschlag wird zunächst beiseite gestellt, während das Filtrat in einer Quecksilber-Kathodenzelle nach Verdünnen auf 300 ml 1½ Std lang mit einer kathodischen Stromdichte von 0,3 Amp. pro cm^2 elektrolysiert wird. Hierbei kommen das gesamte Eisen sowie auch einige andere Bestandteile des Stahls an der Quecksilberkathode zur Abscheidung. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Elektrolyt abgehebert, filtriert, ammoniakalisch gemacht und schließlich mit verdünnter Salzsäure eben wieder angesäuert. Aus dieser Lösung scheidet man Aluminium als Oxinat ab und verascht den abfiltrierten Niederschlag in einem 10 ml fassenden Platintiegel. Ebenso behandelt man in einem zweiten Platintiegel den beim Auflösen der Stahlprobe in Schwefelsäure verbliebenen Rückstand. Beide Rückstände werden dann zur Entfernung von Kieselsäure mit Flußsäure behandelt, durch Schmelzen mit 0,5 g Kaliumbisulfat aufgeschlossen und mit 3 ml schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser in Lösung gebracht. Die Lösungen können hierauf in 10 ml-Maßkolben übergeführt und nach Zusatz von 2½ ml Kobaltlösung (enthaltend 0,1 g Co als Nitrat je ml) auf 10 ml aufgefüllt werden. Sie sind dann zur Aufnahme bereit. Die Aufnahmebedingungen waren folgende: *Spektrograph:* Hilger E 492 Quarz-Littrow-Spektrograph; Wellenlängenbereich: 2700—4400 AE, Spaltbreite: 15 μ, Abstand der Lichtquelle vom Spalt: 38 cm, Anregung: Kondensierter Funken (genaue Angaben fehlen). — *Elektroden:* Als obere Elektrode diente ein 6 mm starker, zu einem 60° Kegel zugespitzter Graphitstab, als untere Elektrode ein 12 mm langer Graphitstab von gleichem Durchmesser, der vor dem Gebrauch zur Verringerung der Porosität 10 min lang auf 1000° C erhitzt und an der Luft abgekühlt wurde. Die Vorfunkzeit betrug 60 sec; erst dann wurde der Elektrodenabstand auf 2 mm eingestellt. 0,05 ml der zu prüfenden Lösung auf die untere Elektrode aufgegeben und mit einem warmen Luftstrom eingetrocknet. Nach einer Belichtung von 25 sec wurden nochmals 0,05 ml Lösung zugegeben und erneut 25 sec belichtet. Die gesamte Belichtungszeit betrug also bei Verwendung von Ilford Ordinary-Platten 50 sec. — Bei den Analysen fand das Linienpaar Aluminium 3961 — Kobalt 3936 AE Verwendung. Die mitgeteilten Belegversuche zeigen eine erstaunliche gut Reproduzierbarkeit der Meßwerte und erträgliche Differenzen zwischen den chemisch und den spektrographisch bestimmten Aluminiumgehalten.

R. Castro und R. Loude[1] berichten eingehend über die *spektrochemische Untersuchung von Stahlwerksschlacken.* Die Versuche der Verfasser, auf welche im Rahmen dieses Referats im Einzelnen nicht eingegangen werden kann, erstreckten sich auf 1. die Herstellung synthetischer Eichproben, 2. die Untersuchung von Tonerde-Kalk-Schlacken, deren Zusammensetzung etwa in den Grenzen 1—15% SiO_2, 40 bis 55% CaO, 30—45% Al_2O_3, <3% TiO_2 und 2% FeO lag, 3. die Untersuchung gewöhnlicher Stahlwerksschlacken mit 30—70% Kalk, 20—30% SiO_2, FeO, Cr_2O_3, Al_2O_3 und MgO sowie 4. die Bestimmung des häufig in den Schlacken vorhandenen Fluors.

Die Versuchsergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden: Brauchbare synthetische Eichproben lassen sich durch Sintern von Oxydgemischen herstellen; auch kann man durch Zugabe von Oxyd zu einer natürlichen Schlacke und anschließendes Sintern passend abgestufte Reihen von Eichproben herstellen. Der gleichartige Charakter natürlicher und entsprechender synthetischer Schlacken wird durch Röntgenaufnahmen bewiesen.

[1] Spectrochim. Acta **4**, 496 (1952). Aciéries Electriques d'Ugine.

Schlacken auf Tonerde-Kalk-Basis lassen sich nach Mischen mit Nickelpulver und Brikettieren unter Verwendung einer zugespitzten Graphitelektrode als Gegenelektrode im kondensierten Funken untersuchen. Die Verfasser verwendeten hierzu den Quarzspektrographen Qu 24 der Firma Carl Zeiss und arbeiteten mit einer Spaltbreite von 20 μ. Zur Anregung diente der Funkenerzeuger nach Feussner (C: 3000 cm; H: 0,8 mH). Ausgemessen wurden die Linienpaare: Ca 3645 — Ni 3661,9, Ni 2540,0 - Si 2528,5 (als photometr. Hilfspaar), Al 2660,4 — Si 2528,5, Ti 3341,9 - Si 2528,5, Fe 2599 - Si 2528,5. Wie größere Versuchsreihen zeigten, liegen die mittleren Abweichungen für den Calcium- und Aluminiumgehalt dieser Schlacken unter $3^1{}_2{}^0{}_0$ des gesuchten Gehalts; lediglich für den Titan- und den Eisengehalt ist die Streuung etwas größer. Bei Untersuchung gewöhnlicher Stahlwerksschlacken ist der wechselnde Kalkgehalt zu berücksichtigen, da er die Intensitätsverhältnisse der Linienpaare nicht unwesentlich beeinflußt. Castro und Loude trugen dem wechselnden Kalkgehalt durch Aufstellung von Korrekturkurven Rechnung und konnten in einer bogenartigen Entladung, die vom Bogengerät der Firma Dürr erzeugt wurde, nunmehr auch diese Schlacken mit zufriedenstellenden Ergebnissen analysieren. Zur Aufnahme diente bei diesen Analysen ein großer Littrow-Spektrograph, der ebenfalls mit 20 μ breitem Spalt benutzt wurde. Gemessen wurden die Linienpaare: Ca 3181,3 — Si 2528,5, Fe 2599.4 — Si 2528.5, Cr 2835.6 — Si 2528.5, Al 3092.7 — Si 2528.5, Mg 2779.8 — Si 2528.5, Mn 2576.1 — Si 2528.5, Ti 3341.9 — Si 2528.5. Die Bestimmung des Fluors in den Schlacken kann durch Verdampfen der Schlacke im Gleichstromlichtbogen und Ausmessung der Calciumfluoridbanden bei 5831,3 bzw. 6064,4 AE, welche gegen den Untergrund gemessen werden, erfolgen. Die Arbeit von Castro und Loude hat die spektrochemische Untersuchung von Schlacken erheblich gefördert und dürfte in den Laboratorien der Eisenindustrie starkes Interesse finden.

E. L. Gunn und J. M. Powers[1] berichten über die *spektrochemische Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in Petroleum*, das für die katalytische Krackung bestimmt ist. Die Bestimmung der Verunreinigungen ist wichtig, da sie die Katalysatoren vergiften können. *Arbeitsweise.* Man läßt die Einwaage von etwa 1 l Petroleum (mit 10^{-4} bis 10^{-3}% Verunreinigungen) portionsweise in einem gewogenen Platintiegel abbrennen, spült die Tiegelwand mit reinstem Xylol ab, verbrennt auch dieses und glüht den Rückstand hierauf 8 Std bei etwa 540° C. Nach dem Wägen verreibt man die Asche mit dem 9fachen Gewicht von reinstem Lithiumcarbonat. Eichproben werden hergestellt, indem man Oxyde, Sulfate oder Carbonate der zu bestimmenden Metalle mit Li_2CO_3 im gleichen Verhältnis mischt. Zur spektralanalytischen Untersuchung füllt man die 1,5 mm weite und 8 mm tiefe Bohrung einer als Anode geschalteten Graphitelektrode (etwa 3 mm ⌀) mit dem Gemisch; als obere Elektrode (Kathode) im Abstand von 2 mm dient ein Graphitstäbchen von 3 mm ⌀

Die Anregung erfolgt wahlweise in einem 5 Ampere-Gleichstrombogen oder einem 3,8 Ampere-Hochspannungsbogen (800 Volt), die beide von der ARL-Multisource erzeugt werden. Die Aufnahmen erfolgen auf Eastman-Spektrum-Analysis-Film Nr. 1 bei 40 μ Spaltbreite mit dem 1,5 m-Gitterspektrographen der ARL. Die Belichtungszeit beträgt bei Reduktion der Intensität des einfallenden Lichtes mit Hilfe eines rotierenden Sektors (15%) etwa 30 sec. Die Spektrogramme werden in üblicher Weise unter Benutzung der mit Eichgemischen hergestellten Haupteichkurven ausgewertet. Die Versuche der Verf. erstreckten sich auf die Bestimmung der nachstehend angegebenen Elemente, für welche die verwendeten Nachweislinien und die Konzentrationsbereiche zusammengestellt sind.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 742 (1952). Humble Oil Refining Co., Baytown (Tex.).

Die Analysengenauigkeit ist von Element zu Element verschieden; mit Ausnahme des Vanadins sind jedoch alle Bestimmungen bei Verwendung des Wechselstromhochspannungsbogens genauer als bei Verwendung des Gleichstrombogens.

Element	Nachweislinie	Konz.-Bereich	Element	Nachweislinie	Konz.-Bereich
V	3202,4 AE	1,1—10%	Ca	3179,3 AE	2,7—15%
Cr	2835,6 AE	1,2—10%	Fe	2788,1 AE	1,4—35%
Ni	3391,0 AE	1,3—10%	Mg	2779,8 AE	0,3—6%
Si	2881,6 AE	0,3—10%	Na	3302,3 AE	0,4—22%
Al	2660,4 AE	1,5—26%	Li	2562,5 AE	Bezugslinie

Bei Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Intensität der Nachweislinien zeigte sich, daß die Intensität der Linien nach 30 sec ihren Höchstwert erreicht, lediglich die Natriumlinie 3302 erreichte das Intensitätsmaximum schon nach 10 sec. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der geringeren Genauigkeit der Natriumbestimmungen. Die Verf. verweisen schließlich auf die Möglichkeit, die spektrochemische Analyse der Asche durch Röntgenaufnahmen zu ergänzen, die wertvolle Aussagen über Struktur und Bindung der Stoffe in der Asche ermöglichen. W. Schuhknecht.

Eine Kombination von Flammen-Photometrie und radiochemischer Analyse verwendet A. A. Smales[1] für die *Strontium-Bestimmung im Meerwasser*. Es wird die Möglichkeit aufgezeigt, unter Verwendung radioaktiver Tracer-Atome exakte Standard- und Kontrollbedingungen bei einer Flammenanalyse zu erreichen. Einerseits kommt ein Beckman-Flammen-Spektro-Photometer zur Verwendung, welches mit einer Sauerstoff-Propan-Flamme betrieben wird. Es wird die Sr-Linie von 4607 Å vermessen. Für die radiochemische Untersuchung dient andererseits das Radioisotop ^{89}Sr (T = 55 d), das durch Pile-Aktivierung vom stabilen ^{88}Sr in Harwell hergestellt wurde. Das Präparat erwies sich als radiochemisch rein. Es wurde verwendet obwohl auch trägerfreie Radio-Sr-Präparate aus der Uranspaltung zugänglich waren. Doch hätte hier die radioaktive Tochtersubstanz ^{90}Y die Messung erschwert. Vorerst wurden die Fehlermöglichkeiten der flammenphotometrischen Analyse mit Eichlösungen von bekanntem Sr-Gehalt geprüft. Dazu war es notwendig, ein künstliches Meerwasser von sonst gleichem Mineralgehalt aber Sr-frei herzustellen, dem dann bekannte Mengen Sr zugesetzt wurden. Es zeigte sich nun, daß ein wirklich Sr-freies, künstliches Meerwasser nur durch wiederholte langsame $BaSO_4$-Fällungen der angesäuerten Lösung hergestellt werden kann, zumal die „pro-analysi"-Reagenzien stets Spuren des zu bestimmenden Minerals enthalten. Mit den radioaktiven Leitatomen wurde festgestellt, daß die Ba-Fällung je nach der Geschwindigkeit der Ausfällungsreaktion zwischen 10—70% schwankte. Mittels der Eichlösungen ließ sich nun der Gehalt des Meerwassers zu 10 μg/ml bestimmen.

Der Wert der Verknüpfung von Photometrie und radiochemischer Technik für die Analyse liegt nun darin, daß die radiochemische Methode den Bruchteil p an Sr angibt, der durch $BaSO_4$-Fällung aus dem Meerwasser der Sr-Konzentration x (μg/ml) entfernt wird. Um im Filtrat den gleichen Photometerausschlag zu erhalten wie im ursprünglichen Meerwasser, ist es notwendig, a μg/ml Sr zuzugeben. Macht man die Voraussetzung, daß sich das Volumen während der Operation nicht ändert, und daß man einen gewichtslosen Indicator verwendet, so ist nun $p \cdot x = a$. Der Bruchteil p ist durch zwei radioaktive Messungen zu bestimmen, a wird photometrisch gemessen. x ist dann zu berechnen. Auf diese Weise wird das Flammenphotometer gewissermaßen zum Null-Instrument gemacht und die Schwierigkeiten

[1] Analyst (London) **76**, 348 (1951). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks.

der Beschaffung absolut Sr-freier Reagenzien, des Einflusses der Ionenzusammensetzung der Lösung usw. werden einfach übergangen. Die Tatsache, daß kein trägerfreier Indicator zur Verfügung steht (wie auch beim ^{89}Sr), mindert den Wert der Methode keineswegs herab, es wird lediglich die rechnerische Auswertung dadurch etwas erweitert. Die Kombinationstechnik ist auf viele Elemente anwendbar. Alle radiochemischen Messungen wurden im Flüssigkeitszählrohr durchgeführt.

W. Herr.

Polarographie. *Die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale an Quecksilberelektroden von Tropfengröße, Diffusionsstromstärke und anliegendem Potential* hat W. Furness[1] neuerdings ausführlich quantitativ untersucht und durch Messungen am Tinsley-Handpolarographen V 3211 experimentell belegt. – In der Regel wird das aus dem Polarogramm unter Berücksichtigung des Zellwiderstands feststellbare und gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessene Halbstufenpotential als genauer Wert angesehen. Dies ist naturgemäß nur dann ein exakter Wert, wenn die Tropfenoberfläche konstant angenommen werden kann, was nicht der Fall ist. In ausführlich wiedergegebenen Überlegungen wird gezeigt, wie das Tropfelektrodenpotential bei maximaler Tropfengröße um so mehr vom echten Potential abweichen muß, je größer die Diffusionsstromstärke ist, und daß es darüber hinaus auch vom anliegenden Potential selbst, nicht aber vom Widerstand der Zelle oder vom Spannungsgradienten am Gefälldraht abhängt. Diese Folgerungen werden überraschend gut durch Versuche bestätigt, die mit Cadmium und Thallium in einer Drei-Elektrodenzelle gemessen werden, welche aus der Tropfkathode, einer Kalomelelektrode als Anode und einer weiteren Kalomelbezugselektrode aufgebaut ist, welch letztere die Veränderungen des Tropfelektrodenpotentials zu messen gestattet. Die ermittelten Halbstufenpotentiale stehen in guter Übereinstimmung mit bisher bekannten Meßwerten. – Im einzelnen muß auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen werden.

K. Cruse.

Die Frage der Abhängigkeit eines Halbstufenpotentials von der Ionenstärke wird in einer Versuchsreihe zur anodischen polarographischen Analyse von Arsenit- und Antimonit-Lösungen durch S. Vivarelli[2] erneut näher geprüft. An Polarogrammen

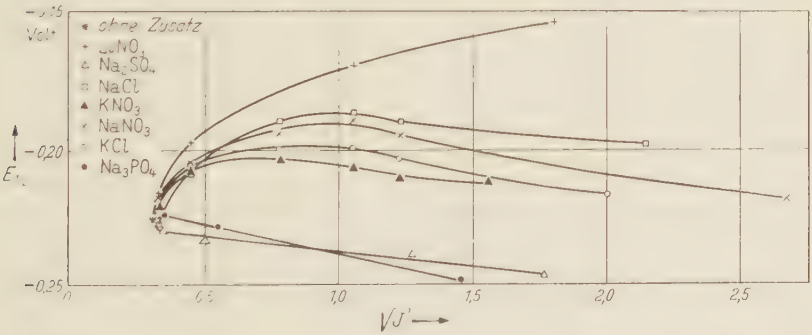

Abb. 1. Halbwellenpotential des Arsenit-Ions als Funktion der Ionenstärke J der Lösung.

von $2—3 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen von As und Sb in 0,1 n Natronlauge und bei Gegenwart von 0,3 ml 1%iger Thymolphthaleinlösung je 100 ml Lösung als Maximumunterdrücker wird die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom Zusatz an

[1] Analyst (London) **77**, 345 (1952). Brotherton Co., Ltd., Leeds (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 379 (1952). Univ. Florenz.

$LiNO_3$, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, KCl, Na_2SO_4 und Na_3PO_4 in einer Konzentration zwischen 0,1 und rund 4 m untersucht und das in den Abb. 1 und 2 wiedergegebene Resultat erhalten.

Quantitative Beziehungen können aus diesen Messungen nicht abgeleitet werden, da wenigstens die Antimonitoxydation sicher nicht reversibel verläuft und die bekannte Beziehung von KOLTHOFF und LINGANE[1]

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 - \frac{0{,}0591}{a} \log \frac{f_{red} \cdot k_{ox}}{f_{ox} \cdot k_{red}} - \frac{p}{a}\, 0{,}0591 \log C_x$$

nicht quantitativ anwendbar ist. Mit Sicherheit kann nur gefolgert werden, daß die Verschiebung des Halbstufenpotentials einmal zu negativeren, dann aber auch

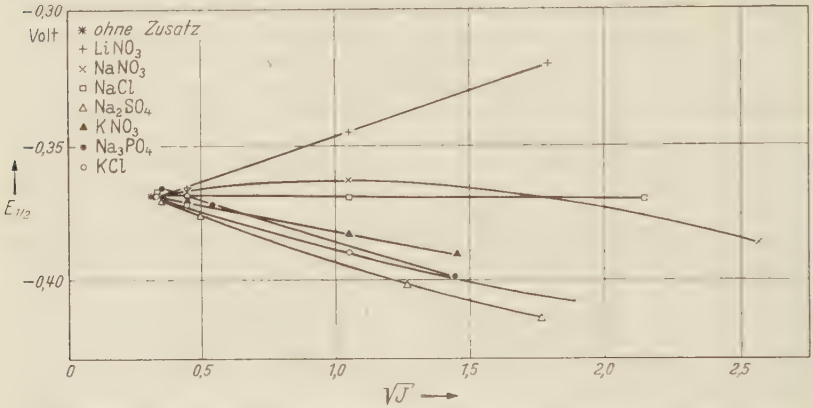

Abb. 2. Halbwellenpotential des Antimonit-Ions als Funktion der Ionenstärke J der Lösung.

wieder zu positiveren Werten hauptsächlich auf das Mittelglied der Gleichung zurückzuführen ist, d. h. daß zufolge der ILCOVIČ-Gleichung

$$i_d = n \cdot 605 \cdot C \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \text{ und mit } k = i_d / C$$

die Diffusionskoeffizienten D der Ionen neben den Aktivitätskoeffizienten f für diese Verschiebungen maßgebend sind, da nicht allein letztere, sondern auch die Diffusionskoeffizienten und somit auch k — mit steigender Ionenstärke abnehmen und diese Abhängigkeit auch durch die Natur des Zusatzelektrolyts modifiziert wird.

Die Messungen haben praktisch besonderen Wert für die bei Analysen oft erforderliche Auflösung sehr eng benachbarter Halbwellenpotentiale.

Ein neuer Polarograph, der dem Typ eines von MACALEAVY patentierten Gerätes[2] entspricht, demgegenüber aber wesentliche Verbesserungen enthält, wird von G. F. REYNOLDS[3] beschrieben. Im MACALEAVY-Polarographen werden Polarogramme aufgenommen, indem der in üblicher Weise angelegten Gleichspannung eine kleine und konstante Wechselspannung überlagert wird, die nach Durchfließen der Meßzelle allein verstärkt wird, wodurch Polarogramme entstehen, in denen keine Stufen, sondern Spitzenmaxima auftreten, aus denen Art und Menge

[1] I. M. KOLTHOFF und J. LINGANE, Polarography, New York 1946.

[2] MACALEAVY, C.: Brit. Pat. No. 613133.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 6, 567 (1952). Chem. Inspectorate, Minist. Supply, London.

des Depolarisators ermittelt werden, d. h. in denen gewissermaßen differenzierte Stromspannungskurven direkt aufgenommen werden. Hierbei wird die Wechselspannung in LC-Schaltung erzeugt und über einen Transformator an die Zelle angekoppelt. Über einen zweiten Transformator wird die Wechselspannung abgenommen, dann verstärkt, über eine Diode gleichgerichtet, gesiebt und an einem Röhrenvoltmeter abgelesen.

Diese Anordnung wurde von Reynolds dadurch wesentlich verbessert, daß die Wechselspannung in *RC*-Schaltung erzeugt wird, wodurch erheblich reinere und konstante Sinusschwingungen (17—90 Hz) erhalten werden, und daß die Ankopplung der Zelle über einen Kathodenverstärker erfolgt, so daß die Zelle auf erheblich niedrigerem Absolutpotential gehalten und Wechselspannung von 0–50 mV angelegt werden kann. Die Abnahme des über die Zelle fließenden Wechselstroms erfolgt über Widerstände, die gleichzeitig die Empfindlichkeit zu regulieren erlauben, an denen also dem Stromfluß entsprechende Wechselspannungen auftreten, die nun verstärkt und nach Gleichrichtung mit Meßgleichrichtern an einem Milliamperemeter abgelesen werden.

Die Verbesserung dieser Anordnung kommt vor allem darin zum Ausdruck, daß das Gerät auch bei niedrigen Frequenzen (17 Hz) gut arbeitet, was für die Polarographie besonders wertvoll ist, da erst dann Spitzenhöhe und Konzentration direkt einander proportional werden. Mit dem neuen Gerät können auch Gemische von Substanzen polarographiert werden, deren Halbstufenpotentiale nur 0,2 Volt auseinander liegen. Sind vergleichbare Mengen solcher Substanzen gelöst, so treten auch bei Unterschieden der Halbstufenpotentiale von nur 0,1 Volt auswertbare Spitzen auf. Allerdings ist die Spitzenhöhe nur begrenzt eine lineare Funktion der Konzentration: So ist z. B. bei Cadmium die Spitzenhöhe nur einer Konzentration zwischen 10^{-2} und 10^{-4} m linear proportional. Bei kleineren Konzentrationen bis hinab zur Nachweisbarkeitsgrenze von 10^{-5} m muß unter allen Umständen eine genaue Eichkurve aufgenommen werden[1].

Ein neues Verfahren zur *polarographischen Bestimmung von Fluorid* haben B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry[2] ausgearbeitet. Ausgehend von der Beobachtung, daß die polarographische Aluminiumbestimmung mit Pontachromviolett SW (Solochromviolett R.S.) nach H. H. Willard und J. A. Dean[3] durch Fluoride gestört wird, und daß diese Störung quantitativ ist, gewinnt man nämlich leicht folgendes Verfahren: Wird zu einer fluoridhaltigen Lösung ein Überschuß Aluminiumsalzlösung zugesetzt und darin Aluminium nach Willard und Dean polarographiert, so ist aus dem Anteil des der polarographischen Bestimmung entzogenen Aluminiums der Fluoridgehalt bestimmbar.

Als Vorschrift wird angegeben: 2 ml einer Lösung, die 0,025 mg Al je ml in verdünnter Überchlorsäure enthält, wird mit Natronlauge und Methylrot als Indicator neutralisiert und dann mit 1 ml 5n Überchlorsäure- und 5 ml 2n Ammoniumacetatlösung versetzt. Nach Zusatz einer bekannten Fluoridmenge (höchstens 15 ml) und von 20 ml 0,05%iger wäßriger Violett-SW-Lösung wird 5 min auf 70° C erwärmt, abgekühlt, auf 50 ml aufgefüllt und polarographiert.

---

[1] Anm. d. Ref.: Reynolds geht von der Gültigkeit der Ilkovič-Gleichung aus, die bei Polarographie mit Wechselstrom sicher nicht gilt, vielmehr durch die Beziehung von Randles [Trans. Faraday Soc. **44**, 322 (1948)] zu ersetzen wäre, wenn Linearität zwischen Konzentration und Spitzenhöhe erwartet wird. Bei Aufnahme von Eichkurven ist das hier verwendete Verfahren natürlich ebenso richtig.

[2] Nature (London) **169**, 888 (1952). Chem. Inspectorate, Minist. Supply, London.

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); diese Z. **133**, 439 (1951).

Die Eichaufnahmen (es wird lediglich die Stufe bei — 0,5 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode ausgewertet) zeigen streng lineare Proportionalität der Stufenhöhen zum Fluoridgehalt bis hinauf zu 6 μg F je ml. Selbst 0,2 μg F je ml können noch gut bestimmt werden.

W. M. MacNevin und M. Levitsky[1] haben *die Verwendbarkeit von Platinelektroden bei der anodischen polarographischen Bestimmung von Dextrose und Galactose* untersucht. Auf früheren Versuchen mit einer platinierten Platinelektrode aufbauend[2] wurde nun die damals noch unzureichende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verbessert und festgestellt, daß vor allem eine genau konstante Platinoberfläche, eine definierte Bedeckung mit Platinschwarz und eine konstante Rotation der Elektrode während der Platinierung notwendig sind, wenn maximale und gut reproduzierbare Diffusionsstromanzeige erzielt werden soll. Die Platinelektrode wird daher am besten in folgender Weise vorbereitet:

Der Platinstift wird mit Glas überzogen und an seinem Ende sorgfältig abgeschliffen und poliert. Dann wird in 3%iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung, die 0,06% Bleiacetat enthält, bei 2,1 Volt mit etwa 1 mA während 100 sec und bei einer Rotation der Elektrode von 1300 Umdr. je min platiniert. Vor jeder neuen polarographischen Bestimmung an einer derartigen Elektrode wird sie zweckmäßig neu poliert und platiniert, was nicht länger als 3 min dauert.

In 10^{-2} m Dextroselösung, in einer Leitsalzlösung aus gleichen Mengen 0,2n KH_2PO_4- und 0,2n NaOH-Lösung, wird der Diffusionsstrom von etwa 40 μA auf rund 1% genau reproduzierbar gefunden. Werden verschiedene Elektroden verglichen und wird die Platinierung in Lösungen verschiedener Herkunft vorgenommen, so wird ein Fehler der Diffusionsstromanzeige von 2% noch nicht überschritten.

J. G. Webster und J. A. Dawson[3] haben eine Methode zur polarographischen Bestimmung von 2, 3, 5, 6-*Tetrachlornitrobenzol (TCNB)* in Mengen zwischen 10 und 500 μg beschrieben, mittels der 84—93% des z. B. zur Verhinderung des Keimens auf Kartoffeln aufgebrachten TCNB nachgewiesen werden können. - *Ausführung:* TCNB wird mit leichtsiedendem Petroläther von der Kartoffelknolle abgelöst, die Lösung wird filtriert und ein aliquoter Teil bei Zimmertemperatur zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit 5 ml Isopropylalkohol aufgenommen und die Lösung mit je 2,5 ml 0,2 m Natriumacetatlösung und 0,2 m Essigsäurelösung versetzt. Dann wird 15 min mit Stickstoff belüftet, welcher zuvor durch eine gleiche „Leerlösung" strömte, und schließlich zwischen − 0,3 und − 1,2 V polarographiert (bei 25 ± 0,5° C und $m^{2/3} t^{1/6} = 2{,}16\ mg^{2/3}\ sec^{-1/2}$). Die Reduktionsstufenhöhe ist zwischen 2,5 und 300 μg je ml der Konzentration streng linear proportional. Das Halbstufenpotential liegt bei — 0,53 Volt, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode und in einer Mischung von 0,05 m Natriumacetatlösung und 0,05 m Essigsäure in 50%igem Isopropylalkohol.

Über die polarographische Pikrinsäurebestimmung und ein darauf aufgebautes indirektes *Analysenverfahren für Scopolamin* berichten P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall[4]. — In einer Pufferlösung, die 3,28 g Natriumphosphat, 1,64 g Natriumacetat und 1,32 g Natriumborat in 500 ml doppelt destilliertem Wasser enthält, deren p_H-Wert nach Verdünnen auf das doppelte Volumen 12 beträgt,

[1] Analyt. Chemistry **24**, 973 (1952). Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA).

[2] MacNevin, W. M., und T. R. Sweet: Quart. J. Stud. Alcohol **12**, 46 (1951).

[3] Analyst (London) **77**, 203 (1952). Fungic. Insectic. Res. Coord. Serv., chem. Inspect., Royal Arsenal, Woolwich (England).

[4] Helvet. chim. Acta **35**, 1108 (1952). Univ. Genf.

erhält man Polarogramme[1] mit 2 Halbwellen (bei 0,58 und 0,9 Volt). Die Höhen beider Stufen sind bis zur Maximalkonzentration von $3{,}06 \cdot 10^{-3}$ m der Konzentration linear proportional, sofern bei der zweiten Stufe der Grundstrom der „leeren" Pufferlösung berücksichtigt wird. — Mittels dieser Pikrinsäurebestimmung wird auch die Erniedrigung des Pikrinsäuregehalts durch Fällung mit Scopolamin, d. h. auch eine Scopolaminbestimmung möglich: Wird eine wäßrige Lösung des Bromhydrats von Scopolamin auf dem Wasserbad eingedampft und mit 0,6 ml einer fast gesättigten Pikrinsäurelösung ($4{,}37 \cdot 10^{-2}$ m) versetzt, so fällt ein gelber Niederschlag, der abfiltriert wird. Werden nun 0,3 ml Filtrat mittels Mikrobürette abgemessen, mit der Pufferlösung auf 10 ml aufgefüllt und dann wie Pikrinsäure polarographiert, so erhält man Stufenhöhen, die gegen den Scopolamingehalt aufgetragen für Konzentrationen zwischen $4 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ m dem Scopolamingehalt linear proportional sind. Der Fehler beträgt rund 3%.

Über die polarographische Bestimmung von Lobelin liegen neue Angaben von O. F. Uffelie[2] vor. In Erkenntnis der Tatsache, daß im Laufe der von P. Nyman und F. Reimers[3] angegebenen Methode erhebliche Fehler auftreten können, weil ein ätherischer Auszug eingedampft werden soll und dabei eine teilweise Spaltung des Lobelins stattfindet, wird folgende Vorschrift gegeben:

2 g Herba Lobeliae werden mit 40 ml Äther und 1 ml konzentrierter Ammoniaklösung $\frac{1}{2}$ Std geschüttelt. Man läßt absitzen, überführt 30 ml des Äthers, entsprechend 1,5 g der Ausgangsprobe, in einen Schütteltrichter und schüttelt mit 5 ml Wasser aus. Das Wasser wird verworfen. Anschließend wird nacheinander mit 5, 3 und schließlich mit 2 ml 0,1 n Salzsäure, zuletzt mit 5 ml Wasser ausgeschüttelt, und alle wäßrigen Auszüge werden vereinigt. Man versetzt sie mit 5,5 ml einer 0,2 m Lösung von sekundärem Natriumphosphat und füllt auf 25 ml auf. Nach Belüften mit Wasserstoff wird bei 0,6 V beginnend polarographiert. Die Stufenhöhen sind unter diesen Bedingungen (p_H = 5,5) der Lobelinkonzentration bis zu $7 \cdot 10^{-4}$ m fast linear proportional.

Die Ergebnisse sind im Vergleich zur jodometrischen Bestimmung[4] etwas zu hoch, was auf Anwesenheit von Nebenalkaloiden, vor allem Lobelanin, zurückzuführen ist, welches mit zwei Ketogruppen unter den gleichen Bedingungen doppelte Stufenhöhen liefert.

Tryptophan ist in etwa 10^{-4} m Lösung polarographisch bestimmbar, wenn nach D. Monnier und Z. Besso[5] eine Nitrierung vorgeschaltet wird. Wird eine Probe mit 10—50 mg Tryptophan mit 5—25 ml 3 m Salpetersäure 2 Std auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen mit 4 m Kalilauge neutralisiert, dann mit 25 ml Pufferlösung aus 12,8 ml 0,2 m Dinatriumphosphatlösung und 12,2 ml 0,1 m Citronensäurelösung versetzt und das Volumen auf 100 ml aufgefüllt, so daß die Lösung den p_H-Wert 5 aufweist, so erhält man nach Belüften mit H_2 oder N_2 während 10 min Polarogramme[6] mit Stufenhöhen, die der Tryptophankonzentration proportional sind (i_d m$^{2/3}$. $t^{1/6}$ c = 4,13 bis 4,30), sofern der Grundstrom als Korrektur berücksichtigt wird. Nitrit erhöht die Stufenhöhen. Die Genauigkeit des Verfahrens liegt für die angegebenen Konzentrationen bei 3%. K. Cruse.

[1] 3,15 sec je Tropfen, m = 1,92 mg Hg je sec. Es wird $4{,}37 \cdot 10^{-2}$m Pikrinsäurelösung in bekannten Mengen zugesetzt und vor der Aufnahme des Polarogramms 10 min mit Wasserstoff belüftet.

[2] Pharmac. Weekbl. **87**, 646 (1952) [Holländisch]. Reichsuniversität, Utrecht.

[3] Dansk. Tidsskr. Farmaci **15**, 292 (1941).

[4] O. F. Uffelie: Pharmac. Weekbl. **81**, 41 (1946).

[5] Helvet. chim. Acta **35**, 777 (1952). Univ. Genf.

[6] Quecksilbertropfenelektrode mit 3 mg Hg/sec, 1 Tropfen in 3 sec.

Über die polarographische Bestimmung von wasserlöslichem Vitamin K (4-Bisulfitverbindung des 2-Methyl-1,4-Naphthochinons) stellte G. Varela[1] Untersuchungen an. Als Grundlösung diente 0,1 m Kaliumchloridlösung. Zugesetzt wurden 2 Tropfen Tylose und zur Ausschaltung der Sauerstoffwelle ein Na_2SO_3-Kriställchen. Die Hg-Tropfgeschwindigkeit betrug 24 Tropfen/min, die Temperatur 18° C (± 0,5° C). Das Halbwellenpotential ist −1,05 Volt. Die Stufenhöhe ist eine lineare Funktion der Konzentration. Das Verfahren wurde mit Erfolg zur Bestimmung von wasserlöslichem Vitamin K in pharmazeutischen Präparaten angewandt.

Irmgard Schweitzer.

Coulometrische Titrationen. Ch. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman[2] haben die für coulometrische Titrationen besonders wesentliche *Versorgung mit höchstkonstantem Strom* weiter entwickelt und ein früher beschriebenes *Netzgerät*[3] für Stromstärken von 0,6—150 mA derart umgestaltet, daß die Stromentnahme nicht nur in Stufen, sondern auch kontinuierlich geregelt werden kann. Mit nur wenigen Änderungen ist das Gerät auch zur Entnahme höherer Stromstärken (bis 500 mA) geeignet.

Die Stromstärke ist nach 30 min Anheizzeit während 5 min im Mittel auf weniger als 0,1‰ konstant, auch wenn die Titrierzelle einen Widerstand von nur 100 Ohm darstellt. Bei Prüfung der Konstanz über 60 min steigt die mittlere Abweichung auf höchstens 0,2‰. Eine Änderung der Netzspannung von 5% bedingt allerdings noch eine mittlere Abweichung der Ausgangsstromstärke von 1‰ und muß durch Konstanthaltung der Netzspannung ausgeregelt werden. K. Cruse.

Eine coulometrische Bestimmungsmethode für Eisen (II) und Arsen (III) und eine Schnellmethode für die Gesamtstrombestimmung bei coulometrischen Analysen geben W. M. MacNevin und B. B. Baker[4] an. Die erstere beruht auf der Bestimmung der für die Oxydation des Fe^{++} und As^{+++} in 1 m H_2SO_4 an einer Platinanode benötigten Coulomb mit Hilfe eines von J. J. Lingane[5] beschriebenen Coulometers, das mit 0,5 m Na_2SO_4-Lösung gefüllt ist und 0,1741 ml Gas (H_2-O_2) je Coulomb liefert. (Berechneter Wert: 0,1739 ml Gas je Coulomb.) Die Genauigkeit der Fe- oder der As-Bestimmung beträgt 1% bei Mengen von 14 bis 26 mg Fe oder 20 bis 85 mg As.

Die Elektrolysenzelle besteht aus 2 Platinnetzelektroden in zwei 180 ml-Gefäßen, die am Boden durch ein 4 cm langes Rohr vom Durchmesser 2 cm, in dem eine Glasfritte als Diaphragma sich befindet, verbunden sind. Im Anodenraum wird mit einem elektromagnetischen Rührer dauernd durchgemischt. Das Potential von −1,4 bis −1,6 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode (Vorzeichen-Bezeichnung nach W. M. Latimer[6]) wurde mit Hilfe eines Potentiostaten nach Angaben von J. J. Lingane[7] auf ± 0,01 Volt konstant gehalten.

Die neue Schnellmethode zur Gesamtstrombestimmung bei coulometrischen Analysen bedient sich einer von J. J. Lingane[8] abgeleiteten Beziehung, die für

[1] An. Real Soc. españ. Físic. y Quím., Ser. B, **47**, 885 (1951). Inst. „A. G. Rocasolano" del C. S. I. C. Centro Téneico de Farmacobiología.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1044 (1952). Princeton Univ., Princeton, N. J.

[3] Reilley, C. N., W. D. Cooke und N. H. Furman: Analyt. Chemistry **23**, 1030 (1951); vgl. diese Z. **136**, 128 (1952). Vgl. auch DeFord, D. D., C. J. Johns und J. N. Pitts: Analyt. Chemistry **23**, 941 (1951); vgl. diese Z. **136**, 127 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 986 (1952). The Ohio State University, Columbus, Ohio.

[5] J. Amer. chem. Soc. **67**, 1916 (1945); vgl. diese Z. **131**, 356 (1950).

[6] W. M. Latimer: „Oxydation Potentials", New York, Prentice Hall, 1938.

[7] J. J. Lingane: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 332 (1945); Anal. chim. Acta **2**, 584 (1948); vgl. diese Z. **131**, 356 (1950).

[8] Anal. chim. Acta **2**, 584 (1948).

den Stromfluß während einer Elektrolyse einer mit 100% Wirkungsgrad ablaufenden Reaktion gültig ist: $i_t = i_o \cdot e^{-kt}$, wobei i_t = Stromfluß zu jeder beliebigen Zeit, i_o = Stromfluß zu Beginn der Elektrolyse, t = die Zeit der Elektrolyse und k = eine Konstante bedeuten. Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß man bei Auftragung von $\log i_t$ gegen t eine Gerade erhält. Durch Integration dieser Beziehung zwischen den Grenzen $t = 0$ und $t = \infty$ ergibt sich die unter der Geraden liegende Fläche, die den zur vollständigen Elektrolyse benötigten Coulomb proportional ist. Fläche $= \int_0^\infty i_o \cdot e^{-kt}\,dt = \frac{i_o}{2{,}303\,k}$ bei Anwendung dekadischer Logarithmen. Bei Auftragung von $\log i_t$ gegen t ist nun i_o der Achsenabschnitt und $-k$ die Neigung der Geraden. Nunmehr ist es möglich, die zur vollständigen Elektrolyse benötigte Coulombzahl durch Bestimmung von i_o und $-k$ zu ermitteln. Dazu genügt eine kurze unvollständige Elektrolyse, die man nur so lange laufen läßt, bis sich der Abschnitt auf der Stromflußachse (i_o) und die Neigung der Geraden ($-k$) im $\log i_t$ t-Diagramm genau genug bestimmen lassen. Das bedeutet, daß die für eine übliche Elektrolyse benötigte Zeit von 60 min auf 10 bis 15 min reduziert werden kann. Die Genauigkeit der Methode bei der Bestimmung von Fe^{++} beträgt 2%. Für As^{+++} ist die Methode *nicht* anwendbar. Die Verfasser stellen ferner fest, daß infolge mannigfaltiger nicht reproduzierbarer Einflüsse (z. B. Rührung) die von J. J. Lingane[1] abgeleitete Beziehung

$$k = \frac{DA}{Vd} \quad \text{also Neigung} \quad \frac{\text{Diffusionskoeff} \times \text{Elektrodenfläche}}{\text{Lösungsvolumen} \times \text{Dicke der Diffusionsschicht}}$$

nicht gültig ist, weil sonst alle $\log i_t$ t-Geraden für eine Bestimmung die gleiche Neigung besitzen müßten, was aber nicht der Fall ist. Lediglich die unter der Geraden liegende Fläche ist konstant und der für die vollständige Elektrolyse benötigten Coulombzahl proportional. K. Brodersen.

Papierchromatographie. Mit der Frage der *Diffusion von Flecken von Lösungen auf angefeuchtetem Papier* hat sich M. Lederer[2] beschäftigt. Werden 7×12 cm große mit einem Lösungsmittel angefeuchtete Papierstreifen mit jeweils drei Auftropfflecken aus je 0,01 ml einer Probelösung versehen, zwischen ebenso große Glasplatten gelegt, und wird dann, wie bei der Chromatographie üblich, die Ausbreitung des Fleckens mit der Zeit verfolgt (durch Ausmessen des unter Umständen gekennzeichneten Fleckens auf dem getrockneten Papier), so läßt sich z. B. an Pikrinsäure in Wasser anschaulich das erste Fickscbe Gesetz bestätigen: Die Flecken fast aller Ionen und kleinen Moleküle wachsen proportional zur Zeit und Konzentration der Lösung. Auch große Moleküle (Proteine) folgen dem Gesetz, wenn auch erst deutlicher bei großeren Konzentrationen und stark beeinflußt von der Elektrolytkonzentration.

Aus den Ergebnissen läßt sich in etwa vorausberechnen, wann eine Elektrophorese eine Trennung hervorrufen kann: Die mit der Zeit durch Diffusion eintretende Verschiebung der Zonen muß durch die Beweglichkeit im elektrischen Feld so deutlich übertroffen werden, daß eine Trennung möglich wird. Erdalkali-Ionen können aus diesem Grunde nur schlecht getrennt werden. Am vorteilhaftesten ist kurzzeitige Entwicklung, die schärfere Zonenabgrenzungen liefert, und wenn möglich Umladung der Ionen durch Komplexbildung, möglichst noch vor einer Trennung.

[1] Anal. chim. Acta **2**, 584 (1948).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 521 (1952). Queensland Inst. Med. Res., Brisbane, Queensland (Australien).

Zum Auffinden von im UV absorbierenden Substanzen auf Papierchromatogrammen haben A. C. Paladini und L. F. Leloir[1] ein Hilfsgerät eingeführt, mit Hilfe dessen der entwickelte und trockene Papierstreifen (Whatmann No. 1, 30 bzw. 10 mm breit) nach Art eines Rollfilms vor dem Lichtspalt eines Spektralphotometers vorbeigeführt und gleichzeitig die Entfernung des gerade durchstrahlten Papierflecks von der Startlinie des Chromatogramms abgelesen werden kann. Die gemessene Extinktion in Abhängigkeit von dieser Entfernung aufgetragen liefert dann Absorptionskurven, die den nach der Methode von Hotchkiss[2] erhaltenen sehr ähnlich sind, sich jedoch sehr viel müheloser erhalten lassen.

Mit diesem „spotometer", also mit diesem Fleckmesser, lassen sich sogar Substanzen mit sehr ähnlichen R_f-Werten aus der Asymmetrie der beobachteten Absorptionsmaxima bestimmen. In allen Fällen ist erforderlich, daß das Papier durch Tränken mit Paraffinöl transparent gemacht wird, was für spätere chemische Nachweise mit Äther wieder rückgängig gemacht werden kann.

Wird dafür gesorgt, daß die Untersuchungsprobe in stets gleicher Ausdehnung auf das Papier aufgebracht und stets in gleicher Weise das Chromatogramm entwickelt wird, so sind die beobachteten Absorptionsmaxima auch der Konzentration streng linear proportional, wie an Messungen mit *Adenosin*, *Threonin* (nach der Ninhydrinmethode) und an *Glucose* (mit ammoniakalischer Silbernitratlösung) bewiesen wird. Auf 10 mm breiten Streifen konnten nach diesem Verfahren 0,02 μMol *Adenin* nachgewiesen werden. K. Cruse.

Zur Messung radioaktiver Substanzen auf Papierchromatogrammen beschreibt A. Russell Jones[3] ein Gerät, das aus zwei mit den Schlitzen einander gegenüberliegenden Methan-Ionisationskammern und einem „Pulse-integrating" (schreibenden) Zählgerät besteht. Eine Verbesserung der üblichen Anordnung wurde durch Verwendung eines sogenannten „vibrating reed"-Elektrometers erzielt. Die Geschwindigkeit, mit der der Papierstreifen an den Schlitzen der Ionisationskammern vorbeigezogen werden kann, ist relativ groß, so daß die Aktivitäts-Verteilungskurven sehr rasch aufgenommen werden können. Ein Diagramm, das die Analyse von *markierter Benzoesäure* und verschiedenen *markierten Salicylsäuren* aufzeigt, beweist die Leistungsfähigkeit der Apparatur.

Die Papierchromatographie von radioaktivem Penicillin wurde von E. L. Smith und D. Allison[4] untersucht. Zur Anwendung kam ein durch Biosynthese mit ^{35}S markiertes Roh-Penicillin, das auf Whatman-Papier Nr. 1 in Kaliumphosphatpuffer p_H 6,2 chromatographiert wurde. Bekanntlich unterscheidet man zwischen dem hochwirksamen Benzyl- (G), dem p-Oxybenzyl- (X), dem 2-Pentenyl- (F), dem Amyl- und dem Heptyl- (K) Penicillin. Während es relativ leicht ist, den Gesamtgehalt an Penicillin zu bestimmen, ist die Einzelbestimmung von Penicillin G nur schwierig durchführbar. Die Papierchromatographie ist das einzige Hilfsmittel, um die Penicilline zu unterscheiden. R. R. Goodall und A. A. Levi[5] arbeiteten eine Methode aus, mit ausgeschnittenen Chromatogramm-Papierflecken die Wirksamkeit der Komponenten im Bacillen-Wachstumstest zu prüfen (sogenannte bioautographische Methode). Diese Testmethode konnte nun unter Anwendung von radioaktivem Penicillin von Smith und Allison[4] überprüft werden. Einmal dienten Radioautographien des Chromatogramms zur Lokalisierung der verschiedenen

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1024 (1952). Inst. Invest. Bioquim., Fund. Campomar. Buenos Aires.

[2] Hotchkiss, R. D.: J. biol. Chemistry **175**, 315 (1948).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1055 (1952). Oak Ridge Nat. Labor., Oak Ridge, Tenn.

[4] Analyst (London) **77**, 29 (1952). Glasco Lab. Ltd., Greenford, Middlesex.

[5] Analyst (London) **72**, 277 (1947).

Fraktionen, zum anderen wurden die entwickelten Papierstreifen direkt unterm Zählrohr gemessen oder kleine Streifchen davon mit sehr verdünntem Phosphatpuffer extrahiert und die Radioaktivität der nach dem Eindampfen verbliebenen Rückstände gemessen. Zwischen den Resultaten der 3 Methoden wurde eine relativ gute Übereinstimmung erzielt. Im Laufe der radiochemischen Untersuchung wurde die Beobachtung gemacht, daß sich das Penicillin auf dem Filterpapier zersetzte und daß die Zerstörung in trockener Luft stärker ist als in feuchter Luft. Es werden daher genaue Arbeitsvorschriften angegeben, um die Bestimmung nicht zu beeinträchtigen. Schließlich wird von einem Versuch berichtet, das Benzyl-Penicillin im Roh-Penicillin spezifisch durch Isotopen-Verdünnungsanalyse zu bestimmen. Der Versuch mißlang, weil es mit der angewandten Trennungsmethode nicht gelang, das Penicillin G rein zu isolieren[1]. W. Herr.

Für den papierchromatographischen Nachweis organischer Säuren geben M. L. Ruch, R. Montgomery und W. L. Porter[2] mehrere Sprühreagenzien an, mit deren Hilfe auch solche Säuren identifiziert werden können, deren R_f-Werte nahe beieinanderliegen. Die Chromatogramme werden mit einem Lösungsmittel entwickelt, das durch gegenseitige Sättigung gleicher Volumenteile von 1-Pentanol und 5 m wäßriger Ameisensäure hergestellt wird. Die Chromatogramme werden 2 Std bei Zimmertemperatur in bewegtem Luftstrom getrocknet. Dann besprüht man mit einer 0,04%igen Lösung von Bromphenolblau in 95%igem Äthanol, die mit verdünnter NaOH-Lösung bis zur Blaufärbung versetzt ist (p_H 6,7). Nachdem auf diese Weise die R_f-Werte festgestellt sind, werden neue Chromatogramme entwickelt, wobei man jedesmal die in Betracht kommenden Vergleichslösungen der organischen Säuren mitlaufen läßt. Nach dem Trocknen besprüht man mit einem der folgenden Reagenzien:

1. 1 Vol. Essigsäureanhydrid + 9 Vol. Pyridin. Man trocknet 5 min bei 100° C und beobachtet sofort im Tageslicht und nach 20 Std im UV-Licht.

2. 1 Vol. 0,1 n $AgNO_3$-Lösung + 1 Vol. 0,1 n NH_4OH-Lösung. Die besprühten Chromatogramme werden bei Zimmertemperatur getrocknet und die Flecke nach etwa 4 Std im Tageslicht und im UV-Licht betrachtet.

3. Gesättigte Lösung von Ammoniumvanadat in Wasser. Man beobachtet im Tageslicht das feuchte Papier und stellt nach 20 Std die Farbänderungen fest.

4. 2%ige Lösung von Cer(IV)-ammoniumnitrat in n Salpetersäure. Man beobachtet 10 min nach dem Besprühen im Tageslicht und im UV-Licht.

Die R_f-Werte und Farbreaktionen von 29 organischen Säuren sind im Original angegeben. Sperlich.

H. P. Kaufmann und J. Budwig[3] haben die *Papierchromatographie auf dem Fettgebiet* auch auf die sogenannten „*Poly-Öle*" ausgedehnt, d. h. auf tierische Öle, die zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung teilweise polymerisiert sind. Im Gegensatz zur Untersuchung der Öle allein mittels Kennzahlen ist die papierchromatographische Analyse dieser Öle, ihrer Methylester und der Fettsäuren sehr aufschlußreich.

Werden etwa 0,1 mg Öl aus einer 2%igen Lösung in Isopropylchlorid auf das Papier aufgetropft und dann das Chromatogramm in Methanol-Aceton-Mischung

[1] Ein erfolgreiches Verfahren der Bestimmung von Penicillin G durch Isotopen-Verdünnungsanalyse vgl. J. T. Craig, J. B. Tindall und M. Senkus, Analyt. Chemistry **23**, 332 (1952); vgl. diese Z. **136**, 210 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 489 (1952). East. Region. Res. Lab., Philadelphia, und Sugar Res. Found., New York.

[3] Fette u. Seifen **54**, 348 (1952). Chem. Lds.-Unters.-Amt Nordrhein-Westfalen, Münster.

(zwischen 99 und 10% Methanol) während 2 Std entwickelt, so verbleiben z. B. nur bei Anwesenheit von Polyöl an der Auftropfstelle mit Rhodamin-Nilblausulfat anfärbbare Anteile, die auch mit Kobaltacetat und Kontrastfärbung mit Rhodamin oder mit Kupferacetat und Eriochromcyanin sichtbar gemacht werden können.

Zum Sichtbarmachen eignet sich auch vorzüglich eine Behandlung des Papierchromatogramms mit J^{131}-Monobromidlösung und anschließende Radioautographie, wobei ebenso wie bei der Kupferacetat-Eriochromcyanin-Färbung eine weitere Zone erkennbar wird, die auf Fette und Fettsäuren schließen läßt, welche durch Konjugation als Vorstufe zur Dimerisation entstanden, wie durch Retentionsanalyse[1] gezeigt werden kann.

Das nach Polymerisation von Seetierölen durch „Entstearinisieren" anfallende Stearin erweist sich als N-haltig, wahrscheinlich auf Grund eines Gehalts an Lipoproteiden. Es läßt sich durch Methanol mit 20% Isopropylchlorid in einen fetten und einen fettfreien Anteil trennen. In den an der Auftropfstelle haftenden Anteilen läßt sich nach alkalischer Hydrolyse auch Aminosäure (mit Ninhydrin) nachweisen.

Papierchromatogramme mit fraktionierten Methylestern und den Verseifungsprodukten der Öle ergaben wenig neue Gesichtspunkte (Entwicklung in Methanol-Wasser-Gemischen), bestätigen aber ebenfalls, daß die Fettsäuren bei der Wärmepolymerisation verändert werden können. Die Wanderungstendenz nimmt nämlich mit der Verringerung des ungesättigten Charakters der Substanz zu, die Kupferseifenfarbe wird blaugrün, die der Kobaltseifen stärker lachsfarben, genau so wie dies auch beim Vergleich von Konjuensäuren und solchen mit isolierten Doppelbindungen bereits beobachtet wurde[2]. Die Existenz konjugierter Fettsäuren neben Dimeren ist mit Sicherheit feststellbar.

Die papyrographische Bestimmung von Vitamin A[3] zeigt, daß es bei Polymerisation verloren geht. K. Cruse.

Aliphatische Amine können nach R. Schwyzer[4] papierchromatographisch mit folgendem Lösungsmittel getrennt werden: n-Butanol wird mit 25%iger Essigsäure gesättigt und vor Gebrauch 3 Tage stehen gelassen. Die Chromatogramme werden nach dem Entwickeln ½–¾ Std bei Zimmertemperatur getrocknet und dann mit einer 0,2%igen Lösung von Bromphenolblau in absolutem Alkohol besprüht. Zur Extraktion aliphatischer Amine aus biologischem Material ist am besten absoluter Alkohol geeignet, der 0,1—2% Eisessig enthält. Sperlich.

Auf die *Verwendbarkeit von Folinreagens* zur *Kennzeichnung* von *Aminosäuren* auf Papierchromatogrammen weist D. Müting[5] in einer vorläufigen Mitteilung hin.

Auf Filtrierpapier Schl. & Sch. Nr. 2043 A aufgetragene (0.1%ige) Aminosäurelösung zeigt nach Trocknen, Besprühen mit frisch bereiteter 0,02%iger Folinreagenslösung in 5%iger Sodalösung (*ohne* Zugabe von Essigsäure-Acetat-Gemisch oder Thiosulfat) und abermaligem Trocknen bei Raumtemperatur folgende Farbflecke:

[1] Kaufmann, H. P., und J. Budwig, Fette u. Seifen **52**, 713 (1950); vgl. diese Z. **135**, 283, 284 (1952).

[2] Kaufmann, H. P., J. Budwig und C. W. Schmidt, Fette u. Seifen **53**, 408 (1951); **54**, 10, 73 (1952); vgl. diese Z. **136**, 369 (1952); **137**, 118 (1952).

[3] Kaufmann, H. P., und J. Budwig, Fette u. Feifen **52**, 333 (1950); vgl. diese Z. **135**, 283 (1952).

[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 219 (1952). Lab. Foundation for Chem. Res., Biochem. Inst., Helsinki, Finnland.

[5] Naturwissenschaften **39**, 303 (1952). Med. Univ.-Klinik Greifswald u. Forsch.-Anst. Tierseuchen, Insel Riems.

Asparaginsäure	violettrot	Leucin	graublau
Glutaminsäure	graublau	Isoleucin	grau
Lysin	dunkeltaubenblau	Norleucin	graublau
Arginin	gelblichbraun	Valin	graubraun
Histidin	braunviolett	Norvalin	hellgrau
Tyrosin	hellrötlichbraun	Glycin	helltauben-
Dioxyphenylalanin	blaugrau		blau
Phenylalanin	graubraun	Alanin	taubenblau
Tryptophan	graubraun	Citrullin	hellgrau
Oxyprolin	rosarot	Ornithin	himmelblau
Prolin	rosarot	Serin	graublau
Cystin	bräunlichviolett	Threonin	hellgrau
Methionin	graugrün	Aminobuttersäure	graublau.

Auch bei der Chromatographie von Eiweißhydrolysaten nach DECKER[1] mit Isopropylalkohol-Eisessig-Wasser (70:15:15) oder bei der Ionophorese nach WIELAND erhalt man die gleichen Färbungen. Selbst bei eindimensionaler Chromatographie sind Überschneidungen der Flecken deutlicher erkennbar als nach der Ninhydrinmethode, vor allem werden Prolin und Oxyprolin deutlich angezeigt. Die Empfindlichkeit ist bei beiden Methoden gleich. K. CRUSE.

Über die quantitative papierchromatographische Analyse von Aminosäuregemischen berichten R. R. REDFIELD und E. S. G. BARRON[2]. Die vollständige Trennung der Aminosäuren in einfachen Proteinhydrolysaten mittels eindimensionaler Chromatographie gelingt durch die Verwendung einer Reihe alkoholischer Lösungsmittelsysteme. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt durch direkte photometrische Messung der Flecken, wobei eine neue Modifikation der Ninhydrinreaktion bzw. der Isatinreaktion angewandt wird.

Arbeitsweise. Absteigende Methode: Papier Schleicher & Schüll (amer.) Nr. 507, 7,2 · 60 cm. Die Streifenenden stehen mit einem dicken Löschpapierpacken in Verbindung[3]. Zur schnelleren Sättigung der Kammeratmosphäre wird die Innenwand des Chromatographiergefäßes mit Löschpapier ausgekleidet, das mit dem Lösungsmittel getränkt wird. Als Lösungsmittel bewährten sich die nachstehend genannten Gemische, wobei jeweils die Aminosäuren und Aminosäurenkomplexe, die damit getrennt werden können, in ihrer chromatographischen Reihenfolge aufgeführt sind:

a) 85 Vol. n-Butanol — 15 Vol. Wasser: Laufzeit 6—7 Tage bei 20° C oder 5—6 Tage bei 30° C. *Trennung von Oxyprolin, Threonin, Alanin, Prolin, Tyrosin, Tryptophan, Valinmethionin, Phenylalanin, Isoleucin, Leucin.* Gleichwertige Ergebnisse erzielt man mit 80 Vol. Propanol-20 Vol. Wasser bei 5—6 Tagen Laufzeit.

b) 80 Vol. Äthanol-20 Vol. Wasser, enthaltend 0,5% Harnstoff: Laufzeit etwa 5 Tage bei 20° C. *Trennung von Arginin-Lysin-Cystin, Histidin, Asparaginsäure, Glycin-Serin und Glutaminsäure.*

c) 83 Vol. Methanol-15 Vol. Wasser, 2 Vol. Eisessig, 0,5% Harnstoff: Laufzeit etwa 48 Std bei 30° C. *Trennung von Cystin, Asparaginsäure, Glycin-Serin-Histidin-Tryptophan und Glutaminsäure.*

d) 80 Vol. Methanol-18 Vol. Wasser, 2 Vol. 2,4-Lutidin, 0,5% Harnstoff: Laufzeit 36—48 Std bei 20° C. *Trennung von Arginin, Lysin, Cystin, Histidin, Glycin und Serin.*

---

[1] P. DECKER, W. RIFFART und H. WAGNER, Klin. Wschr. **1951**, 418.

[2] Arch. Biochem. Biophysics **35**, 443 (1952). Dep. of Med., Univ. Chicago. Ill.

[3] MIETTINEN, J. K., und A. J. VIRTANEN, Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 459 (1949); vgl. diese Z. **135**, 56 (1952).

e) 80 Vol. Methanol-20 Vol. Wasser, 0,10 Vol. Dimethylamin: Laufzeit etwa 36—48 Std bei 20° C. *Trennung von Arginin und Lysin.*

Der Wassergehalt der Lösungsmittel d und e ist auf 15% zu erniedrigen, falls bei 30° C entwickelt wird.

Farbentwicklung. Reagens nach S. Moore und W. H. Stein[1]: 0,4% Ninhydrin in Methylcellosolve mit einem Zusatz von 0,02% $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und 5% 0,2 m Citratpuffer (p_H 5,0). Die Angaben von Moore und Stein über die Reinheit der Reagenzien sind zu berücksichtigen.

Die Papierstreifen werden bei Zimmertemperatur getrocknet. Wenn saure oder basische Lösungsmittel verwendet wurden, erhitzt man die Chromatogramme sofort nach dem Entwickeln 5 min im Dampfbad. Dann besprüht man auf beiden Seiten mit dem Reagens, läßt 30 min bei Zimmertemperatur trocknen und erhitzt die Streifen 10 min in einem Heißluftofen, der eine offene Schale mit Wasser enthält, auf 90 ± 1° C. Dabei erreicht die Farbentwicklung ihr Maximum. Nach 30 min mißt man die Lichtdurchlässigkeit der Streifen in 2,5 mm-Intervallen mittels eines Photovolt-Densitometers, Modell 500[2], bei einer Wellenlänge von 550 mμ. — Für Prolin und Oxyprolin verwendet man an Stelle von Ninhydrin folgendes Reagens: 0,2% Isatin, 4% Eisessig in n-Butanol. Nach dem Besprühen wird 30 min im Heißluftofen erhitzt und die Lichtdurchlässigkeit bei 600 mμ gemessen. Die quantitative Auswertung erfolgt durch planimetrische Ausmessung der Absorptionskurven.

Für die papierchromatographische Trennung der Dinitrophenylderivate von Aminosäuren, insbesondere *Glycin, Alanin, Serin, Threonin, Valin, Prolin, Isoleucin, Arginin, Histidin und Lysin* eignet sich nach K. Felix und A. Krekels[3] folgendes Lösungsmittelgemisch: 50% sek. Butanol, 30% Methylacetat, 16% 0,5 n Salzsäure und 4% Isopropylchlorid. Das Filtrierpapier wird mit Phtalatpuffer von p_H 6 getränkt. H. Sperlich.

Von J. L. Auclair und R. Dubreuil[4] wurde ein einfaches Ultramikroverfahren zur quantitativen *chromatographischen Bestimmung von Aminosäuren in Insektenblut* ausgearbeitet. Werden nämlich in üblicher 2-dimensionaler Papierchromatographie und mit Hilfe der Ninhydrinreaktion die untersten Grenzen der Nachweisbarkeit von Aminosäuren unter gleichmäßigen Bedingungen ermittelt, so stellt sich heraus, daß diese Minimalbeträge für die verschiedenen Aminosäuren charakteristisch sind und daher zur Analyse verwendet werden können. Die Chromatogramme werden nach dem Ansteigeverfahren auf 28 × 44 cm großen Filterpapieren entwickelt, zuerst in der Längsrichtung mit bei 45° C verflüssigtem Phenol und Wasser im Verhältnis 4:1, dann in zweiter Stufe mit einem Gemisch von 2,4,6-Collidin, 2,4-Lutidin und Wasser im Verhältnis 1:1:2. Im Anschluß sowie zwischen beiden Entwicklungen, die 30—40 bzw. 12 Std. dauern, werden sie jeweils über Nacht bei Raumtemperatur in bewegter Luft getrocknet. Dann wird mit 0,1%iger Ninhydrinlösung in n-Butanol besprüht und 15 min bei 70° C erwärmt. Wird in dieser Weise eine Reihe abgestuft konzentrierter Lösungen chromatographiert, so kann die Nachweisbarkeitsgrenze der einzelnen chromatographisch getrennten Aminosäuren am Verschwinden der Flecken bestimmt werden, besonders zuverlässig dann, wenn die Ablesungen nach 24 und 48 Std überprüft werden und dadurch

[1] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206 (1952).

[2] Bull, H. B., W. Hahn und V. H. Baptist, J. Amer. chem. Soc. **71**, 550 (1949); vgl. diese Z. **134**, 222 (1951/52).

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 78 (1952). Univ. Frankfurt a. M.

[4] Canad. J. Zool. **30**, 109 (1952). Univ. Montreal, Quebec.

sichergestellt wird, daß die Ninhydrinreaktion beendet ist. Die Aminosäurekonzentration bei der Nachweisbarkeitsgrenze wurde in gesonderten Reihen zu den in nachfolgender Tabelle angeführten Werten bestimmt:

Aminosäure	Untere Nachweisgrenze in μg	Maximalabweichung in %	Aminosäure	Untere Nachweisgrenze in μg	Maximalabweichung in %
Alanin	0,06	17	Leucin u. Isoleucin, 1:1	0,25	8
α-Amino-n-Buttersäure	0,12	8	Lysin	1,5	12
Arginin	4,0	12	Methioninsulfoxyd	0,5	16
Asparagin	0,8	12	Phenylalanin	1,25	16
Asparaginsäure	0,2	10	Prolin	1,5	20
β-Alanin	0,22	14	Serin	0,08	12
Cystinsäure	0,2	25	Taurin	0,2	15
Glutaminsäure	0,1	10	Threonin	0,2	18
Glutamin	0,4	12	Tryptophan	2,0	20
Glycin	0,05	10	Tyrosin	1,0	15
Histidin	7,5	20	Valin	0,15	8
Hydroxyprolin	1,0	8			

Analysen am Insektenblut der Larve von Galleria mellonella (L) stimmen gut überein mit Ergebnissen von J. J. Pratt jr.[1] nach der Methode von Van Slyke[2].

J. Brüggemann und K. Drepper[3] geben für die quantitative *Bestimmung von Aminosäuren in Futtermitteln* auf Papierchromatogrammen nach der Ninhydrinmethode folgende Vorschrift an:

Die Chromatogramme werden mit Phenol mit 25% Wasser 15 Std in HCN-Atmosphäre absteigend entwickelt und 30 min bei 50° C getrocknet. Die ausgeschnittenen Flecken werden mit 1%iger Ninhydrinlösung in n-Butanol (mit 10% Phenol) so besprüht, daß sie von beiden Seiten feucht glanzen. Dann wird waagerecht getrocknet, bis der Glanz schwindet, 1 min in einem geschlossenen Dampfbad eingehängt, anschließend 5 min bei 90° C nachgetrocknet, sofort 3 Std in Transparenzöl getaucht und dann in Anlehnung an das Verfahren von W. Grassmann und K. Hannig[4] die Extinktion von mm zu mm gemessen. Diese Extinktionskurve wird planimetriert und die Flachengröße gegen die Konzentration als Eichkurve aufgetragen. Die molaren Farbintensitäten sind spezifisch, d. h. die Eichkurven sind für jede Aminosäure gesondert aufzustellen.

G. Zimmermann[5] berichtet über einige neue *Trennergebnisse an natürlichen Proteinen* mittels *Ringpapierchromatographie* nach der Tropfenmethode[6], die sich besonders einfach und gut zur Bestimmung von R_f-Werten verwenden läßt und darüber hinaus die Chromatogramme in sehr kurzer Zeit liefert.

---

[1] Ann. entomol. Soc. America **43**, 573 (1950).

[2] D. D. Van Slyke, D. A. MacFadyen u. P. Hamilton, J. biol. Chemistry **141**, 671 (1941).

[3] Naturwissenschaften **39**, 301 (1952). Univ. München.

[4] Dtsch. med. Wschr. **11**, 333 (1950).

[5] Chem. Techn. **4**, 149 (1952). Univ. Rostock.

[6] Zimmermann, G., und K. Nehring: Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952).

Es wurden u. a. bei Entwickeln mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) die R_f-Werte für Arginin, Oxyprolin, Threonin, Prolin und Tryptophan zu 0,3665, 0,322, 0,268, 0,446 und 0,565 ermittelt.

Als Papier wurde die Type „3 mittel" (oder „3 weich") der Fa. Gessner & Kreuzig verwendet und als gut geeignet befunden. Für papierelektrophoretische Arbeiten soll die Sorte 388 hart der gleichen Firma vorzüglich geeignet sein. K. Cruse.

S. C. Papastamatis und J. F. Wilkinson[1] beschreiben eine Technik zum *papierchromatographischen Nachweis von Proteinen*, die auf dem „Proteinfehler" der acidimetrischen Indicatoren beruht[2]. Bromthymolblau und Tetrabromphenolphthalein sind geeignete Indicatoren. Die eindimensionale aufsteigende Chromatographie wird nach R. J. Williams und Helen Kirby[3] bei 5° C ausgeführt. Zur Entwicklung dienen die von A. E. Franklin und J. H. Quastel[4] vorgeschlagenen Puffer- und Salzlösungen. Der entwickelte Filtrierpapierstreifen wird hierauf mit einem Föhn getrocknet und mit 0,1%iger wäßriger Indicatorlösung (Natriumsalz) besprüht. Der Streifen ist dann durchgehend blauviolett gefärbt, die Proteintüpfel sind gerade erkennbar. Zieht man aber den Streifen nach dem Trocknen an der Luft gleichmäßig durch 0,2 n Essigsäure, so färbt sich das Papier hellgelb, während die Proteintüpfel violettblau oder, bei geringen Mengen, grün gefärbt bleiben. Beim Liegen an der Luft kehrt die Blaufärbung zurück; zwischen Glasplatten ist das Chromatogramm jedoch mehrere Wochen beständig. Ist der Puffer sauer, so spült man zuerst mit 0,2 n NaOH-Lösung. H. Freytag.

Über die papierchromatographische Trennung von Teerfarbstoffen in Nahrungsmitteln und anderen Handelswaren wird von Doris H. Tilden[5] zusammenfassend berichtet. Die Farbstoffe werden nach L. Koch[6] auf Grund der Löslichkeit in 8 Gruppen unterteilt. Für insgesamt 44 Farbstoffe verschiedener Gruppen und Untergruppen werden die günstigsten verteilungschromatographischen Lösungsmittelsysteme, 27 an der Zahl, festgestellt, indem in üblicher Weise R_f-Werte nach dem Ansteigeverfahren gemessen und tabelliert werden. Die Kennzeichnung der Wanderung der Flecken (1 cm Durchmesser) erfolgt mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit 10%iger Natronlauge bzw. mit Ammoniak (konz.). Die Färbungen sind ebenfalls tabelliert.

Da die R_f-Werte der Farbstoffe in den einzelnen Lösungsmittelgemischen teilweise sehr ähnlich sind, gelingt eine Trennung in der Regel nur in mehreren Stufen und unter Wechsel des Entwicklers. Immerhin ist bei Azofarbstoffen meist eine Übersichtsanalyse mit einem Gemisch von 150 g Phenol, 48 g Wasser und 2 g Eisessig und bei Triphenylmethanfarbstoffen mit 95%igem Methanol, welches noch 3% Ameisensäure enthält, möglich.

Die R_f-Werte sind von Acidität oder Basicität der Farbstoffe stark abhängig, vom Molekulargewicht jedoch nur sehr wenig. Natürlich sind Konzentration, pH-Wert, Temperatur, Feuchtigkeit, eventuell Assoziation und Salzgehalt auch von Einfluß, so daß die gegebenen R_f-Werte nicht unter allen Umständen als Standardwerte anzusehen sind. Praktisch ist die Extraktion der Farbstoffe aus den Nahrungsmitteln vor der Chromatographie anzuraten. Die R_f-Werte unterscheiden sich

---

[1] Nature (London) **167**, 724 (1951). Dept. of Hematol., Roy. Infirm., Manchester.

[2] S. P. L. Sørensen, Biochem. Z. **21**, 131, 201 (1909).

[3] Science **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **136**, 281 (1952).

[4] Science **110**, 447 (1949).

[5] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 423 (1952). Food Drug Admin., Fed. Sec. Ag. San Francisco, Calif.

[6] J. Assoc. off. agric. Chemists **26**, 2 (1943).

beachtlich, sobald es sich um chemisch wenig ähnliche Farbstoffe handelt, deren Trennung somit sehr viel besser und leichter gelingt.

Eine verbesserte papierchromatographische Methode zur Trennung, Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Nebennierenrindenhormone haben H. J. Hübener, E. Hoffmann und F. Bode[1] vorgeschlagen. Danach werden z. B. *Desoxycorticosteronacetat (DOKA)*, *Desoxycorticosteron* (DOK) und *11-Dehydro-17-oxycorticosteronacetat* (Cort A) in üblicher Weise nach dem Ansteigeverfahren chromatographiert. Die Flecken werden an der für alle Corticoide charakteristischen UV-Absorption bei 241 mμ (Absorption der Ketogruppe am C_3 mit Doppelbindung von C_1 nach C_2) nach der photographischen Methode von R. Markham und J. D. Smith[2] dargestellt und mittels Beckman-Spektrophotometer durch Vergleich mit Eichaufnahmen quantitativ bestimmt (das Lambert-Beersche Gesetz gilt zwischen 0 und 30 μg je ml). Von über 100 geprüften Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen erwiesen sich zur Entwicklung des Chromatogramms 1. mit Formamid gesättigtes Xylol und 2. das Gemisch Xylol-Formamid bei Gegenwart von Ammoniak als die besten. Da Formamid einen niedrigeren Dampfdruck als Xylol besitzt, ist als vorbereitende Maßnahme die Anreicherung von Formamid auf den Papierstreifen erforderlich. Wird dann Substanz mittels Mikropipette aufgebracht, entwickelt, an der Luft getrocknet und schließlich photographiert, so können die aus der Aufnahme kenntlichen Flecken aus dem Chromatogramm ausgeschnitten und analysiert werden. Zweckmäßig werden „Leerstreifen" parallel aufgearbeitet, und beide Probestückchen mit absolutem Äthylalkohol extrahiert und auf Absorption der Lösung untersucht. Die R_f-Werte betragen bei DOKA 0, bei DOK 0,88 und bei Cort A 0,2—0,26. Es wurde beobachtet, daß DOKA 3% DOK enthielt und daß Cort A mindestens 3 Substanzen enthält, aus denen es im Verhältnis 1:0,41:0,45 zusammengesetzt ist.

A. A. Henly[3] hat festgestellt, daß man Tetrazoliumverbindungen zur quantitativen *Bestimmung von Corticosteroiden* auf Papierchromatogrammen verwenden kann. Eine Probe, 5—50 μg Corticosteroid enthaltend, wird hierzu im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit 0,2 ml einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von 2-(p-Jodphenyl)-3-(p-Nitrophenyl)-5-phenyltetrazoliumchlorid in Äthanol aufgenommen und 10—15 min bei 25°C im Brutschrank gehalten. Dann werden 0,5 ml 0,05n NaOH-Lösung in 25%igem Isopropanol und von ebenfalls 25°C zugesetzt und nach kräftigem Durchschütteln abermals 15 min im Brutschrank belassen. Die Reaktion (Blaufärbung) wird dann durch Zusatz von 3 ml 0,01n Essigsäure in 90%igem Isopropanol unterbrochen und die Extinktion der intensiv rot gewordenen Lösung bei 480 mμ gemessen. Für Cortison, 17-Hydroxycorticosteron, Desoxycorticosteron und 17-Hydroxy-Desoxycorticosteron sind die Extinktionen, in einer 1 cm-Küvette gemessen, über einen Bereich von 5—50 μg der Konzentration linear proportional.

Gewöhnliche Acridinderivate können, wie M. Lederer[4] gezeigt hat, papierchromatographisch getrennt werden. Die R_f-Werte der freien Acridinbasen gehen nämlich in verschiedenen Lösungsmitteln ihren Verteilungskoeffizienten zwischen Olivenöl und Wasser (bei p_H 7,1) völlig parallel, wie an *Atebrin*, *Acriflavin*, *Proflavin* und *5-Aminoacridin* (*Monacrin*) mit Whatman-Papier Nr. 1, 29 cm lang, 23 cm breit, im Anstiegsverfahren bei folgenden Lösungsmitteln festgestellt wurde: Butanol-

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 102 (1952). Univ. Frankfurt a. M.

[2] Biochem. J. **42**, 238 (1949).

[3] Nature (London) **169**, 877 (1952). St. John u. St. Elizabeth-Hosp., London.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 267 (1952). Queensland Inst. Med. Res., Brisbane (Australien).

Eisessig-Wasser (4:1:5); Caprylalkohol-Butanol-Eisessig-Wasser (3:6:2:9); Caprylalkohol-Butanol-konz. Salzsäure-Wasser (3:6:3:8); Caprylalkohol-Eisessig-Wasser (9:1:10); Caprylalkohol-1,5 n Ammoniaklösung (1:1); Caprylalkohol-Pyridin-Wasser (9:2:9) und Benzol-Butanol-5 n Ammoniaklösung (49:1:50). Im UV-Licht können 2 μg Proflavin bzw. Monacrin oder 5 μg Atebrin in 0,005 ml identifiziert werden.

Die Trennung kann durch Elektrophorese unterstützt werden, die am besten in 0,1 n Salzsäure mit 8 V je cm über 1,5 Std ausgeführt wird. Die Wanderungsgeschwindigkeit wächst in der Reihenfolge Proflavin, Acriflavin, Monacrin, Atebrin. Die Reihenfolge der R_f-Werte der Salze der Basen hängt stark vom Anion ab.

K. Cruse.

Die papierchromatographische Analyse von 4-Oxycumarinderivaten in Harn und Blut, qualitativ und halbquantitativ, war Gegenstand eingehender Untersuchungen von I. Hais[1].

Harn. Kleinere Mengen (bis zu 20 μl) können ohne vorangehende Extraktion chromatographiert werden. Sonst verfährt man folgendermaßen: 0,5 ml Harn, 0,5 ml dest. Wasser, 2 ml Aceton-Benzol (1:1) und 0,3 ml konz. Salzsäure schüttelt man 20 sec lang. Nach Trennung der Schichten entnimmt man der oberen die Hälfte und dampft sie bei Raum- oder wenig erhöhter Temperatur ein. Der Rückstand wird in 0,2 ml Aceton gelöst und die Hälfte der Lösung (entsprechend 0,125 ml Originalharn) auf die Startlinie des Papiers (Whatman Nr. 1 oder 13) aufgetragen. Gleichzeitig wird als Vergleich reine Di-(4-Oxycumarinyl-3)essigsäure (Pelentansäure) oder Pelentan bzw. die Lösung eines anderen Alkylesters oder von Dicumarol (5 μg) resp. vom Glykolester der Pelentansäure (10 μg) aufgebracht. Hierauf wird mit einem Föhn getrocknet. Als bewegliche, absteigende Phase bewährten sich 1:1-Gemische von n-Butanol bzw. prim. n-Octanol und 10%igem Ammoniak sowie Benzylalkohol mit Wasser (1:1) mit 7 ml Ammoniak in der Kammer. Nach Beendung der Chromatographie werden die Streifen bei 50° C getrocknet. Octanol benötigt mehrere Stunden hierzu. Im filtrierten UV-Licht verschafft man sich einen Überblick über das Chromatogramm und besprüht mit dem Reagens, bestehend aus 1 Teil gesättigter (ca. 0,4%iger) Lösung von 4-Nitranilin in 0,33 n Salzsäure, vermischt mit 1 Teil 1%iger $NaNO_2$-Lösung, dann versetzt mit 1 Teil 5%iger Harnstofflösung und nach 5 min verdünnt mit 7 Teilen dest. Wasser. Das Besprühen muß sehr gleichmäßig erfolgen. Die Pelentanderivate [Dicumarol, 1,1-Di-(4′-Oxycumarinyl-3′)propen-(1)-ol-(2), Di-(4-Oxycumarinyl-3)-essigsäure sowie deren Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, Benzyl- und Glykolester] liefern citronengelbe Färbungen. Menschen- und Hundeharn enthalten wenig störende Chromogene, Kaninchenharn dagegen häufig reichlich. Die R_f-Werte wurden nicht ganz genau ermittelt. Die Pelentansäure besitzt ein R_f von etwa 0,26. In Kaninchenharn sind, mit Rücksicht auf die stark störenden Chromogene, 15 μg (= 120 μg ml Harn) noch nachweisbar. Ester und ähnliche Stoffwechselprodukte sind mit 2 μg je Probe (= 16 μg ml Harn) erfaßbar. Eine Modifikation wurde bereits bekanntgegeben[2]. Danach versetzt man 1 ml Harn mit 1 ml 10%iger NaH_2PO_3-Lösung und schüttelt mit 4 ml Chloroform aus. Man verjagt es, löst den Rückstand in Aceton und verfährt wie beschrieben.

Blut. Für Routine-Analysen hämolysiert man 1 ml Blut mit 1 ml Wasser und enteiweißt mit 4 ml Aceton. Nach mindestens 20 min langem Stehen filtriert man. 3 ml Filtrat versetzt man mit 4 ml Benzol, 3 ml Wasser und 0,3 ml konz. Salzsäure

[1] Chem. Listy **45**, 76 (1951) [Tschechisch]. Forschungs- und Kontroll-Inst. Spofa, Prag.

[2] I. Hais, B. Kakáč und L. Morávek, Chem. Listy **44**, 140 (1950).

und schüttelt 20 sec lang. Nach dem Absetzen der Emulsion entnimmt man die Hälfte der oberen Schicht (= 0.25 ml Blut) und dampft ein. Den Rückstand nimmt man mit Aceton auf. Hierauf chromatographiert man wie beschrieben unter Verwendung von n-Butanol oder n-Octanol als beweglicher Phase. Eine Änderung der Tüpfel bewirken offenbar die Lipoide des Blutes.

Der spezifische, papierchromatographische Nachweis der Ascorbinsäure, insbesondere zur Entscheidung der Frage ihrer gebundenen Formen (Ascorbigen), war Gegenstand eingehender Untersuchungen von S. Kořistek und Ž. Procházka[1]. Von reinen Ascorbinsäurelösungen wurden nach der Methode von L. B. Rockland und M. S. Dunn[2] auf Whatman-Papier Nr. 1 Tüpfel mit 20–50 μg Substanz gebracht. Chromatographiert wurde mit Wasser, konz. Salzsäure, 10%igem Ammoniak, Pyridin, Benzol, Ameisensäure, Essigsäure, Methanol, Propanol, Äthanol sowie dem Gemisch n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5). Dieses eignet sich am besten. Der R_f-Wert betrug 0.35–0.45, bei Essigsäure 0.35–0.55. Zum Nachweis der Ascorbinsäuretüpfel wurden Dichlorphenolindophenol in 0,002–0,001 m Lösung, Jodstärkelösung (0,005–0,001 n Jodlösung in 0,4%iger Stärkelösung) und Ammoniak verwendet. Jodstärke liefert die besten Kontraste, aber nur solange der Chromatogrammstreifen noch feucht ist. Da unter konstanten Bedingungen die Fläche der mit Dichlorphenolindophenol nachgewiesenen Tüpfel eine Funktion der Ascorbinsäuremenge ist, so gelingt die Aufstellung einer Eichkurve, wenn man die Tüpfel ausschneidet und deren Gewicht gegen die Ascorbinsäuremenge aufträgt. Es ist so eine Halbmikrobestimmung möglich. Man verwendet jeweils 20 μl Lösung und entwickelt 2–3 Std mit Methanol. Ermittelt wurde auch die Abhängigkeit zwischen R_f-Werten und dem Vol%-Gehalt an Äthanol.

Nachweis und Bestimmung der Ascorbinsäure in Citronensaft. Auf dem Papierstreifen werden in 3 cm Entfernung voneinander aufgebracht: 110 mg und 22 mg frischer Citronensaft, 11 μg und 55 μg Ascorbinsäure in wäßriger Lösung. Man chromatographiert mit Methanol. Steighöhe 16,5 cm. Nach dem Trocknen badet man den Streifen in 0,001 m Dichlorphenolindophenollösung. Die weißen Tüpfel werden sorgfältig ausgeschnitten und gewogen. Aus der Eichkurve wird der entsprechende Wert abgelesen. Gefunden wurde eine Menge von 99 mg Ascorbinsäure in 100 g Saft, während die Literatur 60 mg/100 g angibt.

Den Nachweis der Ascorbinsäure in Kohl erbrachten Ž. Procházka und S. Kořistek[3] papierchromatographisch. Die Ascorbinsäure liegt gebunden als *Ascorbigen* vor[4]. Zur Gewinnung eines Ascorbigen-Konzentrates läßt man 1650 g gewaschenen und durch den Wolf getriebenen Kohl nach Zugabe von 1650 ml dest. Wasser 1 Std stehen, filtriert durch ein Tuch und drückt die Masse gut aus. Das gelbgrüne Filtrat (etwa 2 Liter) vermengt man mit 8 g Aktivkohle, läßt über Nacht stehen, gießt die klare Flüssigkeit ab, filtriert und läßt die Kohle 2 Tage an der Luft trocknen. Hierauf extrahiert man sie im Soxhlet 5 Std lang mit 100 ml eines 7:3-Chloroform-Äthanolgemisches. Den Extrakt dickt man im Vakuum zum Sirup ein, fügt zweimal je 15 ml dest. Wasser zu und zentrifugiert. Die klare orange-gelbe Flüssigkeit dickt man erneut im Vakuum auf 3 ml ein und läßt die Masse 2–3 Tage im Vakuumexsiccator. Zur Hydrolyse löst man den Sirup in 4 ml Wasser, versetzt 1 ml dieser Lösung mit 0,030 g konz. Salzsäure, erwärmt 4 min im siedenden Wasserbad und kühlt rasch. Es ist nicht notwendig, in CO_2-Atmosphäre zu arbeiten.

[1] Chem. Listy **45**, 272 (1951) [Tschechisch]. Vereinigte pharmaz. Betriebe, Prag.

[2] Science **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[3] Chem. Listy **45**, 274 (1951) [Tschechisch]. Vereinigte pharmaz. Betriebe, Prag.

[4] B. C. Guha und J. C. Pal, Nature **137**, 946 (1936); **139**, 843 (1937) sowie B. Sumcov, Biochimija **15**, 112 (1950) [Russ.].

Zur Chromatographie trägt man auf einen 8 cm breiten Papierstreifen 6—7 cm vom Rande mit der Mikropipette 2 cm voneinander entfernt 15 μl des Hydrolysats, 15 μl Konzentrat (Ascorbigen) und 15 μl einer 0,15%igen Ascorbinsäurelösung auf; einen zweiten Streifen versieht man mit 15 μl Hydrolysat, 15 μl Hydrolysat + 15 μl Ascorbinsäurelösung sowie 15 μl Ascorbinsäurelösung. Chromatographiert wird mit Methanol oder Essigsäure oder Butanol-Essigsäure, entwickelt mit Dichlorphenolindophenollösung oder $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lösung oder Joddämpfen. Das Konzentrat (Ascorbigen) liefert keinen Ascorbinsäure-Nachweis. In 1650 g Kohl sind etwa 7—13 mg Ascorbinsäure in gebundener Form enthalten.

H. Freytag.

Zur selektiven Bestimmung von Vitamin B_{12} verwendet F. Patte[1] aufsteigende Papierchromatographie mit Butanol bis zu begrenzter Steighöhe, wodurch eine scharfe Trennung der rasch aufsteigenden Derivate der Desoxyribonucleinsäure von den zurückbleibenden Vitaminen der B_{12}-Gruppe erreicht wird. Man entwickelt das Chromatogramm auf mit Lactobacillus Leichmannii geimpfter Nährgelatine und vergleicht die Wachstumszonen der zu bestimmenden Probe mit den gleichartig erzeugten von Standardlösungen. Es sind so Reinheitsprüfungen mit einer mittleren Genauigkeit von 10% möglich.

Arbeitsweise. Auf einem Bogen Filterpapier (Whatman Nr. 1 oder 4) setzt man 3 cm vom unteren Rande entfernt eine Reihe von Tropfen von 2,5 μl zu prüfender Lösung der Konzentrationen 0,4, 0,8, 1,6, 3,2 und 6,4 μg ml auf den Marken 1, 3, 5, 7, 9 und entsprechender Vergleichslösung mit bekanntem Gehalt an Vitamin B_{12} auf den zwischenliegenden Marken 2, 4, 6, 8. Nach dem Eintrocknen biegt man das Filterpapier mittels einer Heftklammer zu einem Cylinder zusammen und stellt ihn in einen mit hermetisch schließendem Deckel versehenen Stutzen, der eine 1 cm hohe Schicht von wassergesättigtem n-Butanol enthält. Man läßt das n-Butanol 7 cm über die Reihe der Tropfenflecke hinaus bei Zimmertemperatur während 45—60 min hochsteigen, nimmt dann das Filterpapier heraus und trocknet es. Darauf breitet man es sorgfältig auf einem mit Lactobacillus Leichmannii beimpften Gelatine-Nährboden aus und incubiert 16 Std bei 37° C. Die dadurch sichtbar gewordenen Flecken mißt man auf $^1/_{10}$ mm genau mit optischem Apparat aus, sie befinden sich bei Vitamin B_{12} höchstens 2 mm von der Ausgangslinie entfernt. Sie sind kreisrund scharf und können genau ausgemessen werden. Die in größerer Entfernung befindlichen Flecken der Verunreinigungen sind verschwommen. Die Größe der Flecken von B_{12} ist von der Konzentration abhängig. Man trägt auf einem halblogarithmischen Diagramm die Konzentrationen als Abscissen und die Durchmesser als Ordinaten auf, wobei sich eine gerade schräge Linie ergibt, aus der man den gesuchten Gehalt an B_{12} durch Vergleich mit den Resultaten des bekannten reinen Musters findet.

H. Zellner.

Die papierchromatographische Trennung von Nicotin- und N-methylpyridon-Derivaten wurde von R. Allouf und R. Munier[2] untersucht. Sie bedienten sich, wie schon[3] früher der aufsteigenden Technik auf Papier Durieux 122, einer sauren (z. B. 100 ml Isobutanol, 20 ml rauchende Salzsäure 22° Be und 28 ml Wasser) oder

[1] Ann. pharmac. franç. **9**, 660 (1951). Faculté de pharmacie de Paris und Laboratoires de penicilline Roussel-Sofrapen, Romainville.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 196 (1952). Institut Pasteur, Serv. Chim. biol., Paris.

[3] R. Munier und M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1144, 1154, 1156 (1949); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951); **135**, 356 (1952). — R. Munier, Thèse Ing. Doct., Paris 1950 sowie Bull. Soc. Chim. biol. **33**, 857 (1951); vgl. diese Z. **136**, 367 (1952).

alkalischen Phase (z. B. 100 ml n-Butanol, 2 ml Ammoniak 22° Bé und Wasser bis zur ersten bleibenden Trübung) und der zweidimensionalen Chromatographie. Die Lage der Tüpfel wird photographisch registriert, indem man filtrierte UV-Strahlung von etwa 260 mμ durch das Chromatogramm auf untergelegtes photographisches Papier einwirken läßt. Die Tüpfel erscheinen als weiße Flecken auf schwarzem Grund. *Nicotinsäure*, *Nicotinamid*, *Trigonellin*, *N-methylnicotinamid*, *N-methyl-2-pyridon-3-carbonsäure*, *N-methyl-2-pyridon-3-carbonsäureamid*, *N-methyl-2-pyridon-5-carbonsäure* und *N-methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid* lassen sich aus ihrem Gemisch leicht trennen und identifizieren. Aneurin, Adermin, Lactoflavin, Histidin, Phenylalanin, Tryptophan und Tyrosin, p-Aminobenzoesäure, die ebenfalls bei 260 mμ stark absorbieren und deren Beweglichkeit nahe den vorgenannten entspricht, sind durch bekannte Reaktionen zu unterscheiden (Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan mittels Ninhydrin, p-Aminobenzoesäure mit dem Reagens von Ehrlich, Aneurin mit Jodobismutat, Adermin mit Eisen(III)-chlorid, Lactoflavin auf Grund der gelben Fluorescenz im UV-Licht). Einzelheiten über die Absorptionsspektren der Pyridone und die Versuche sowie die mit verschieden zusammengesetzten mobilen Phasen erhaltenen R_f-Werte sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

Bei papierchromatographischen Trennungen von Alkaloiden und anderen organischen Basen werden nach R. Munier, M. Macheboeuf und N. Cherrier[1, 2] gute Erfolge unter Verwendung von mit Salzen vorbehandelten Papieren erzielt[3]. Zum Imprägnieren der Papiere können Neutralsalze (KCl, NaCl) oder solche Salze dienen, die noch ionogen gebundene Wasserstoffatome enthalten (KH_2PO_4, prim. Natriumcitrat usw.)[1], neuerdings verwenden die Verf.[2] Salze, die mit der Säure in der Lösungsphase einen Puffer bilden, z. B. Natriumacetat im Papier, Essigsäure in Lösungsphase oder KCl im Papier, Salzsäure in der Lösung. Man tränkt das Papier mit 0,2—1 m KCl-Lösung oder mit 0,1 bzw. 0,2 m Natriumacetatlösung und trocknet. Als mobile Phase wird n-Butanol vorgeschlagen, dem eine gemessene Menge Säure zugesetzt wird, und so viel Wasser, daß eben eine leichte Trübung entsteht. Die Chromatographie erfolgt aufsteigend, und die Alkaloidflecken werden mit Wismutjodid sichtbar gemacht. Mit dieser Technik sind zwar die R_f-Werte etwas niedriger, die Tüpfel sind aber scharf umgrenzt und zeigen keine „Schwänze". Die Entmischungserscheinungen werden praktisch ausgeschlossen. Man muß aber den Wassergehalt und den Säuregehalt genauestens einhalten, um reproduzierbare Befunde zu bekommen. Man kann so *Brucin* und *Strychnin* oder *Atropin*, *Scopolamin*, *Homatropin* und *Tropin* voneinander trennen. Es werden weiter für eine große Zahl von Alkaloiden die R_f-Werte mitgeteilt, zum Teil in verschiedenen Lösungsmitteln.
K. Hinsberg.

Die Trennung von Mutterkornalkaloiden durch Papierverteilungschromatographie haben V. E. Taylor jr. und A. E. Schwarting[4] ausgearbeitet und die R_f-Werte dieser Ergotalkaloide gleichzeitig angegeben.

Werden die Alkaloide und ihre gewöhnlichen Salze und auch Lysergsäure nach dem Ansteigeverfahren auf 2,5 cm breiten und 50 cm langen Papierstreifen (Whatman No. 1) über dreiviertel der Gesamtlänge des Streifens mit der Butanolphase

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1919 (1951). Inst. Pasteur, Paris.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 204 (1952).

[3] Vgl. auch H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead, J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 793 (1951); vgl. diese Z. **136**, 149 (1952).

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **41**, 354 (1952). Univ. Connecticut, Storrs, Conn. (USA).

des Gemisches von n-Butanol, Eisessig und Wasser im Verhältnis 4:1:5 entwickelt, so betragen die unter der Fluorescenzlampe ermittelten R_f-Werte für

Ergotamin	0,98	Ergotamintartrat . . .	0,98
Ergotoxin.	0,98	Ergotoxinäthanolsulfat	0,98
Ergonovin	0,67	Ergonovinmaleat . . .	0,66
		Lysergsäure.	0,51

Wird das Papier durch Eintauchen in eine 5%ige Lösung von Silicon in Heptan hydrophobiert, erst an Luft, dann 30 min bei 150° C getrocknet und nun Substanz aufgebracht, 12 Std den Dämpfen der Butanolphase des angeführten Gemischs ausgesetzt, und dann mit der wäßrigen Phase eines Gemischs aus 6 Volumteilen Phosphat-Citronensäure-Pufferlösung von p_H 3,0 und 4 Volumteilen n-Butanol chromatographiert, so erhält man die folgenden R_f-Werte:

Ergonovin	0,52	Ergotaminin	0,72
Ergometrinin . . .	0,72	Lysergsäure.	0,34
Ergotoxin.	0,67	Ergonovinmaleat . . .	0,50
Ergotinin	0,68	Ergotoxinäthanolsulfat	0,67
Ergotamin	0,54	Ergotamintartrat . . .	0,54

Ergotoxin und sein Isomeres, Ergotinin, läßt sich bei Anwenden eines weniger sauren Puffers besser trennen ($R_f = 0{,}60$ bzw. 0,69 bei $p_H = 4{,}5$).

Über die papierchromatische Trennung von Phosphaten, Phosphiten und Hypophosphiten berichten A. Bonnin und P. Süe[1]. Die Trennung gelingt bei Vorliegen geringer Salzmengen (weniger als 20 µg P) gut, wenn an 1,5 cm breiten Streifen (Whatman Nr. 1) im Anstiegsverfahren[2] mit einem Lösungsmittelgemisch von n-Butanol, Dioxan und 1n Ammoniaklösung zu gleichen Teilen rund 20 Std entwickelt wird. Die Identifizierung der Flecken gelingt durch Komplexbildung mit Molybdän und nachfolgender Reduktion mit Schwefelwasserstoff[3]. Mit dem Papier Durieux 122 bis. werden weniger zuverlässig reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Liegen größere Salzmengen vor, so gelingt nur die Abtrennung des Hypophosphites.

Verteilungschromatographisch haben J. R. A. Anderson und Alice Whitley[4] R_f-*Werte von Metall-Ionen in Äther* als Lösungsmittel an Papierzylindern gemessen.

Je 0,02 ml Lösung, die 0,02 mg des Metallsalzes enthalten, werden mittels Hämocytometerpipette im Abstand von 25 mm und 4 cm vom unteren Rande des 24 cm² großen Filtrierpapiers aufgebracht, das Papier wird zum Zylinder gerollt und im Tank nach dem Ansteigeverfahren von R. J. Williams und Helen Kirby[5] 1 Std mit 100 ml Äther entwickelt, der mit 1n Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure gesättigt ist. Nach Trocknen wird entweder mit Schwefelwasserstoff oder durch Besprühen mit bekannten Reagenzien wie z. B. Dithizon in Chloroform gekennzeichnet.

Während die R_f-Werte von Cr^{3+}, Ti^{3+} (als Chlorid), Cu^{++}, Ni^{++}, Fe^{3+}, Tl^{3+}, Cd^{++}, Co^{++}, Hg^{++}, Ag^{+}, Pb^{++}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ca^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Mg^{++} und Zn^{++} (als

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **234**, 960 (1952).

[2] D. E. Laskowski und W. C. McCrone: Analyt. Chemistry **23**, 1579 (1951); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952).

[3] Hanes und Isherwood: Nature **164**, 1107 (1949).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 517 (1952). Univ. Technol., Sydney (Australien).

[5] Science **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **135**, 59, 285 (1952); **136**, 281 (1952).

Nitrate) nur sehr wenig oder gar nicht von Null verschieden sind, besitzen Au^{3+}, As^{3-}, Sb^{3-} und Sn^{--} (als Chloride) höhere und gut unterschiedliche R_f-Werte. Sie betragen in der gleichen Reihenfolge bei Zusatz von 1n Salzsäure zum Äther 0,06, 0,24, 0,45 und 0,52, in mit 1n Salpetersäure gesättigtem Äther 0,77, 0,31, 0,63 und 0,80. Die Werte sind auf 0,02 Einheiten reproduzierbar. As, Pb und Sn sind in Mengen unter 0,1 mg aus ihren Gemischen noch quantitativ trennbar. Ähnliche Ergebnisse liefert auch die Papierchromatographie nach dem Absinkverfahren.

Über die papierelektrochromatographische Trennung der Elemente der Kupfergruppe und von Fe, Ni und Co berichten M. Lederer und F. L. Ward[1]. Die Unterstützung der Wanderung von Ionen im Papierstreifen durch Anlegen eines elektrischen Feldes ist durch die dabei auftretende Austrocknung des Streifens infolge der Stromwärme begrenzt. Wird jedoch zwischen Glasplatten elektrochromatographiert, dann lassen sich auch Feldstärken von 10 Volt/cm anwenden, ohne daß ein Entzünden des Papiers eintritt, und die Elektrophorese ist besonders wirkungsvoll: An 1,5 × 33 cm großen Streifen und mit 0,5n Salzsäure als Elektrolytlösung wandern z. B. bei 3,3 V/cm während 50 min Cu +44, Cd +4, Bi −30 und Hg −50 mm weit fort von der Mitte des Streifens. Auch wird bei Verwendung hoher Spannungen nur eine kürzere Versuchszeit benötigt, die sich besonders darin vorteilhaft auswirkt, daß die Strömung des Elektrolyten im Papier relativ wenig zur Geltung kommt.

Die Elektrochromatographie zeigt für Anionen keine Parallele zwischen Wanderung und Ionenbeweglichkeit, vielmehr sind die relativen Wanderwege durch Adsorptionskräfte stark beeinflußt, wie Parallelversuche an mit Aluminiumoxyd imprägniertem Papier nach Flood[2] besonders deutlich zeigen.

Die Elektrolytkonzentration wird zweckmäßig so gewählt, daß die gelösten und zu trennenden Metall-Ionen möglichst verschiedene Ladung erhalten. So liegt z. B. in 0,5n Salzsäure Cu als Kation, Cd als isoelektrisches Ion, Bi als einwertiges, Hg als zweiwertiges Anion vor. Bei 3,6 V/cm wurden getrennt: Hg^{++} und Pd^{++} von Au^{3+}, Ir^{4+}, Bi^{3+}, Tl^{3+}, diese wieder von Cd^{++}, von dem Mo^{5+}, Zr^{4+}, Rh^{3+}, As^{3+}, Sn^{--}, Sb^{3-} und Pb^{--} trennbar sind und deren Wanderstrecken sich wieder deutlich von Cr^{3+}, UO_2^{++}, Ti^{4+}, Be^{++}, Fe^{3+}, Co, Ni, Al, Cu, Zn, Sr und Ba unterscheiden.

Bei 10—12 V/cm genügen bereits 15 min zur Trennung der Metalle der Kupfergruppe. Mischungen von Fe, Co und Ni werden als Kationen in einer Lösung von 60 g Kaliumrhodanid in 75%igem Alkohol (am besten im geschlossenen Gefäß) in 3,5 Std mit 110 V und 5 mA auf 7,5 cm breiten Streifen gut getrennt. In wäßriger Lösung wandern alle zur Kathode.

Im Anschluß an die vorstehenden Versuche haben J. R. A. Anderson und M. Lederer[3] nunmehr auch die *elektrochromatographische Trennung von Kupfer* aus einem Gemisch mit Au, Pt und Pd und seine gravimetrische Bestimmung aus dem Papierchromatogramm ausgearbeitet.

---

[1] Austral. J. Sci. **13**, 114 (1951); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 355 (1952). Newcastle Techn. Coll., Newcastle, N. S. W. (Australien).

[2] Flood, H.: Symposium on Chromatography of the Faraday Soc. (1949); vgl. auch H. Flood, diese Z. **120**, 327 (1940).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 472 (1952). Univ. of Technol. Sydney, (Australien).

Die Trennung wird in einem Glastank ausgeführt, in dem zwei 100 ml-Bechergläser stehen, die je 50 ml n Salzsäure und 25 ml n Kaliumchloridlösung enthalten und in welche die beiden Enden eines 6 mm dicken, 25 mm breiten und 250 mm langen Papierstreifens eintauchen, auf den zuvor 75 mm von der Anodenseite entfernt die Analysenlösung so aufgebracht ist, daß sie höchstens 25 mm^2 Fläche einnimmt. In beide Bechergläser tauchen 100 mm lange und 9 mm dicke Spektralkohlen als Elektroden, die mit vom Netz über Transformator und Selengleichrichter erzeugter Spannung von 12 Volt versorgt werden. Der Papierstreifen wird zwischen den Bechergläsern durch ein umgestülptes 150 ml-Becherglas gestützt, mit n Salzsäure befeuchtet und über Nacht chromatographiert (200 mA). In etwa 18 Std ist Kupfer als blaues zur Kathode wanderndes Band von etwa 75 mm Länge getrennt.

Zur gravimetrischen Bestimmung wird das Cu-Band ausgeschnitten, mit 10 ml 15n Salpetersäure und 5 ml 36n Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt und eventuell abermals abgeraucht bis sämtliche organische Substanz zerstört ist. Mit Wasser und Ammoniak wird aufgenommen, mit 5n Salpetersäure angesäuert, auf 150 ml verdünnt und 1 Std bei 2,5 V und 1,3 A elektrolysiert. Die Ergebnisse sind quantitativ.

Die kontinuierliche elektrochromatographische Trennung von Silber- und Chromat-Ionen sowie von Calcium- und Phosphat-Ionen haben T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain[1] beschrieben. — In der etwas verbesserten Anordnung von H. H. Strain und J. C. Sullivan[2] wird Silberchromat (0,03 m) in 1 m Ammoniaklösung als Elektrolytlösung an 60×60 cm großem durch Glasplatten gehaltenem Filtrierpapier mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 270 ml Std mit 260 V entsprechend 55 mA elektrochromatographiert (Zugabe d. Silberchromatlösung 5 ml/Std). Die Wanderwege beider Ionen können durch Besprühen des feuchten Papiers mit sym.-Diphenylcarbazid in 90%iger Essigsäure sichtbar gemacht werden. (Ag: schwarz, CrO_4: violett-rot). Werden die im einzelnen angegebenen apparativen Maßnahmen genau eingehalten, so gelingt die Trennung vollständig.

Die Trennung von Spuren Ca^{++} von PO_4^{3-} gelingt an 30 · 30 cm großem Papier in 0,1 m Milchsäure oder Essigsäure als Elektrolyt. Sie ist ausgeführt mit trägerfreiem $Ca^{45}Cl_2$ und mit $H_3P^{32}O_4$ in n Salzsäure. 1 ml der Lösung enthielt 15,6 bzw. 7,9 μc. Die Lösung wurde mittels der von R. H. Snyder, B. Lawrence und R. D. Finkle[3] angegebenen automatischen Injektionsspritze in der konstanten Menge von 0,003 ml/min zugegeben, während der Elektrolyt mit 150 ml Std floß und jeweils in 30 min den unteren Rand des Papiers erreichte. Bei 300 V und 150 mA war die Messung in insgesamt 7 Std beendet. Die in den getrennt aufgefangenen Filtraten (75 ml für Ca^{45}, 85 ml für $P^{32}O_4$) wiedergefundenen Aktivitäten betrugen 15,4 bzw. 7,8 μc. Zugabe von inaktivem Calciumphosphat hatte nur sehr geringen Einfluß auf die Trennung, solange die Konzentration nicht über 0,01—0,03 m stieg. Die Wanderwege können im Radioautogramm leicht sichtbar gemacht werden.

K. Cruse.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. H. Rath, *Lehrbuch der Textilchemie einschl. textilchemischer Technologie.* XI, 627 Seiten Gr.-8° mit 228 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952. Preis Ganzleinen DM 78,—.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 776 (1952). Argonne National Lab., Chicago, Ill.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 816 (1951); vgl. diese Z. **136**, 139 (1952).

[3] U.S. Atomic Energy Commission *MDDC* - **270**, 1 (1946).

Der Verfasser gibt in dem vorliegenden Werk eine zusammenfassende Darstellung aller den Textilfachmann interessierenden chemischen Probleme. Dabei ist die technologische und rezepturmäßige Seite gerade nur soweit berücksichtigt, wie es für das Verständnis des Arbeitsprozesses notwendig ist.

Im ersten Kapitel ist soviel über Chemie und Aufbau der Cellulosefaser gesagt, daß im folgenden in gründlicher Weise die natürlichen und künstlichen Cellulosefasern und ihre Veredlung besprochen werden können. Nach der Betrachtung der Bausteine, des Aufbaues und der chemischen Natur der Eiweißkörper entwickelt der Verfasser die Unterschiede und Möglichkeiten der Veredlung, auch der künstlichen Proteinfasern. Ein besonderes Kapitel ist den synthetischen Fasern gewidmet, deren Bildungsweisen aus verschiedenen Rohstoffbasen geschildert werden. Bei den textilmäßig wichtigsten Fasern werden auch Spinnprozesse und Veredlung eingehender behandelt. Nur ganz kurz gestreift sind Fasern aus Glas, Asbest und Metall. — Es folgt dann die Besprechung der organischen Farbstoffe, geordnet nach chemischen Gesichtspunkten, mit den anschließenden Kapiteln „Anwendung der Farbstoffe in der Färberei" und „Anwendung der Farbstoffe in der Druckerei". Im Kapitel Textilhilfsmittel sind u. a. die Eigenschaften der Netz-, Dispergier- und Waschmittel, der Verdickungsmittel, Schlicht-, Appretur-, Wollschutz-, Mottenschutz-, optische Aufhellungsmittel und Komplexbildner immer in klarer Form aus dem Chemismus hergeleitet. Entsprechend der Bedeutung des Wassers für die Textilindustrie werden in knapper Form eine große Zahl von Reinigungs- und Enthärtungsverfahren in ihren Grundzügen gebracht. Der Abschnitt über Abwasserreinigung ist verantwortungsbewußt und jeder Beachtung wert. Das Kapitel Werkstoffe umfaßt das Wesentliche in allgemeiner Form, bedürfte aber vielleicht noch spezieller Hinweise im Laufe des ganzen Buches bei vielen Maschinen und Vorgängen. Zu ändern wäre hier, daß Hydronalium im wesentlichen Aluminium und Magnesium enthält und nicht Mangan.

Im ganzen ist das Werk als sehr wohl gelungen anzusehen. Es ist sowohl als Lehrbuch als auch als Nachschlagewerk wertvoll. Die Handelsnamen- und Herstellerverzeichnisse sind vom allgemeinen Sachverzeichnis mit Recht gesondert und dürften, da sie zu den klaren Formeln des Textes führen, auch dem Analytiker häufig eine wertvolle Unterstützung sein. Ein Verzeichnis einschlägiger Literatur ermöglicht, sich in bezug auf Maschinen, Rezepte, Synthesen usw. über den Rahmen des Buches hinaus zu orientieren. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet.

F. Kainer, *Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate.* (Aus „Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen", herausgegeben von F. Kainer.) XII, 698 Seiten mit 61 Abbildungen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951. Preis Ganzleinen DM 60.—.

Schon das Inhaltsverzeichnis in seiner Vielfalt gibt einen Überblick, wie gerechtfertigt die Herausgabe einer Monographie über diese Kunststoffklasse ist. Das Buch beginnt mit Polymerisationsvorstellungen und Verfahren. Einen großen Umfang nehmen die zahlreichen Möglichkeiten der Mischpolymerisation ein, die noch erhöht werden durch die Nachbehandlung, vor allem die Nachchlorierung und Weichmachung. Der zweite Teil befaßt sich mit den Eigenschaften all dieser Varianten. Den analytischen Chemiker dürfte besonders der dritte Teil mit den Untersuchungsmethoden der Stoffe interessieren, der allerdings nur 24 Seiten umfaßt und neben einigen speziellen Verfahren auch zur Kunststoffuntersuchung allgemein brauchbare Methoden angibt. Behandelt werden u. a. die Bestimmung der thermischen Stabilität, sowie die Beurteilung des Molekulargewichtes durch die Bestimmung des K-Wertes beziehungsweise der M-Zahl. Es folgen physikalische und technologische Untersuchungen. Gesondert werden die Untersuchungen von weichgestellten Poly-

vinylchloriden, weichmacherhaltigen Kabelmassen und von Polyvinylchloridpasten beschrieben. Der vierte Teil enthält Arten der Verarbeitung und der Verformung von Polyvinylchlorid und Mischpolymerisaten. Bei den zahlreichen Verfahren wäre in einer Neuauflage eine größere Zahl von Systemskizzen sehr zu begrüßen. — Einen sehr breiten Raum (221 Seiten) beanspruchen die vielseitigen Anwendungen der besprochenen Kunststoffklasse. Das Werk schließt mit einem ausführlichen Patent-, Autoren- und Sachregister. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet.

O. Sauter.

Zur p_H-Messung in Bodensuspensionen prüfte H. Kick[1] die Jenaer Glaselektrode. Die absoluten Werte des Potentials für den selben p_H-Wert schwanken bei der Glaselektrode um 10—20 mV, indem sich die wirksame Elektrodenoberfläche allmählich ändert. Eine ständige Kontrolle durch Pufferlösungen ist notwendig. Bei Temperaturen über 40° C wird die Glaselektrode unwirksam. Das Potential der Glaselektrode wird durch Gegenwart von Chinhydron und dessen Reaktionsprodukten, sofern sie keine Säuren sind, nicht gestört. Die Antimonelektrode wird durch Gegenwart von Chinhydron dagegen um 56 mV positiver, so daß unkontrollierbare Einflüsse auftreten. Die Glaselektrode weist im allgemeinen nicht so hohe Schwankungen auf wie die Antimonelektrode, so daß sie beim Messen von Bodensuspensionen vorzuziehen ist. Auf zahlreiche Einzelheiten in der Originalarbeit sei hingewiesen.

W. Grütz.

Für die colorimetrische Borbestimmung in Aluminium empfiehlt D. A. Brewster[2] das Verfahren von G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch[3] mit 1,1'-*Dianthrimid*. Bormengen zwischen 0,010—0,220% werden erfolgreich bestimmt, durch entsprechende Aliquoten kann dieser Bereich ausgedehnt werden. Die Resultate stimmen mit den Ergebnissen der Mannittitration (Abweichung $\pm 0{,}0065\%$) und der spektrographischen Analyse (Abweichung $\pm 0{,}0016\%$) gut überein. Die Methode ist anwendbar für die verschiedensten Aluminium-Materialien; Störungen durch die hauptsächlichsten Begleitelemente sind nicht zu befürchten. — Zu 0,1 g der zu untersuchenden Probe gibt man 5 ml gesättigtes Kalkwasser, löst in 5 ml Dreisäuremischung, überspült in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Die Dreisäuremischung enthält 750 ml Wasser, 250 ml Schwefelsäure, 300 ml Salzsäure und 300 ml Salpetersäure. Man pipettiert 2 ml (bei Proben mit weniger als 0,01% Bor entsprechend mehr) in ein 100 ml-Becherglas, erhitzt nach Zusatz von 2 ml konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen, läßt einige Minuten abkühlen, gibt die Probe in einen Ofen bei 90° C, setzt 5 ml frisch bereitete 0,01%ige Dianthrimidlösung[2] zu und hält 3 Std auf 90° C. Die Temperatur des Ofens muß sorgfältig kontrolliert werden, da über 90° C die Farbe zerstört wird, bei 80° C aber schon 5 Std zur maximalen Farbentwicklung benötigt werden. Nach dem Abkühlen überspült man in ein 10 ml-Meßkölbchen und verdünnt mit konz. Schwefelsäure zur Marke. Die Eichkurve wird hergestellt mit Proben, die 0,100 g borfreies Aluminium und bestimmte Mengen Bor (meist 50—400 μg je 100 ml Lösung) enthalten. Ein Blindversuch wird mit borfreiem Aluminium durchgeführt. Standardlösungen, Blindlösungen und zu untersuchende Lösungen werden gleichzeitig angesetzt. Die optische Dichte wird bei 620 mμ gemessen. Von zu Aluminium zugesetztem Bor werden durchschnittlich 104% wiedergefunden.

H. Schmidt.

Die Bestimmung von Thiolen in Kohlenwasserstoffgasen (Naturgas, verflüssigten Erdölgasen und raffinierten Gasen) wird nach E. W. Ellis und T.

[1] Z. Pflanzenernähr. **46**, 119 (1949). Landw. Hochsch., Hohenheim/Stuttgart.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1809 (1951). Kaiser Aluminum and Chemical Corp., Spokane, Wash.

[3] Analyt. Chemistry **21**, 1345 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950).

Barker[1] durch Umsetzung mit Cu(II)-acetat und jodometrische Titration des Cu(II)-Ions nach der Gleichung $2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2\,R \cdot SH + 2\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,HC_2H_3O_2 - 2\,KC_2H_3O_2 - R_2S_2$ vorgenommen. Das Reagens stellt man durch Lösen von 19,9670 g $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ mit 100 ml Eisessig in Wasser und Verdünnung auf 1000 ml her. Die Probe des H_2S-freien Gases wird unter so hohem Druck in ein geeignetes Druckgefäß gebracht, daß teilweise Verflüssigung eintritt. Aus dem Druckgefäß kommt das verflüssigte Gas in eine kleine, in heißes Wasser tauchende U-Röhre, in der die flüssigen Bestandteile verdampfen. Das Gas wird sodann durch einen Glasfrittenabsorber geleitet (etwa 1 l/min, im Ganzen etwa 140 l), der die Reagenslösung (25 ml) enthält. Nach vollständigem Durchgang fügt man 33%ige KJ-Lösung zu. Ein Teil des durch restliche Cu(II)-Ionen freigesetzten Jods oxydiert die im Absorber gebildeten gelben Mercaptide zu den entsprechenden Disulfiden unter gleichzeitiger Bildung von unlöslichem Cu_2J_2. Das verbleibende Jod ist den überschüssigen Cu(II)-Ionen äquivalent, und wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Aus der Differenz zwischen ursprünglich zugesetzter und jodometrisch gefundener Cu(II)-Menge ergibt sich der Thiolgehalt der Probe. Es wird eine Vorrichtung zu dieser Bestimmung, bestehend aus Probebehälter, Verdampfer, Absorber und Gasuhr (Bild im Original) beschrieben. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die mit Jod reagieren würden, werden aus dem Absorber vor dem KJ-Zusatz durch N_2- oder CO_2-Strom entfernt. Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Methode ist sehr gut. H. Freytag.

Zur Verbrennung von Petroleumprodukten in der Sauerstoffbombe unter einem Sauerstoffdruck von etwa 35 Atm verwendet Anne L. Conrad[2] eine im Prinzip bereits früher für ähnliche Zwecke empfohlene Arbeitsweise[3]. Man bringt die Einwaage zusammen mit einem Oxydationsgemisch, bestehend aus 3 Teilen Kaliumnitrat und 1 Teil Natriumperoxyd auf 1 Teil Muster, in eine kleine Gelatinekapsel, hängt diese mittels des Glühdrahtes an den Elektroden der Bombe auf, so daß der Draht in der Gelatinekapsel eingeklemmt ist und mit einer Schleife direkt die Substanz berührt. Zur Absorption flüchtiger Verbrennungsprodukte lehnt man ein Reagensglas mit 5 ml einer 5%igen Natronlauge an die innere Wandung der Bombe. Nach der Zündung spült man die abgekühlten Verbrennungsprodukte sorgfältig in einen 500 ml-Becher, erhitzt zum Sieden und überzeugt sich durch tropfenweisen Zusatz von 3%iger Permanganatlösung, bis die Purpurfarbe bestehen bleibt, von der Vollständigkeit der Oxydation. Die abgeschiedene manganige Säure wird mit Salzsäure in Lösung gebracht oder abfiltriert, worauf man die zu bestimmenden Elemente nach üblichen Methoden ermittelt. Das Verfahren gewährleistet die vollständige Verbrennung aller Erdölprodukte von *niedrig siedenden Benzinen* bis zu *schweren Teeren* und *kohligen Rückständen*. Je nach Größe der Einwaage kann man *Schwefel* oder *Phosphor* in Konzentrationen von 0,01—50% bestimmen. Die Bestimmung von *Bor, Fluor, Chlor, Blei* usw. wurde ebenfalls mit gutem Erfolg durchgeführt. H. Zellner.

Die Bestimmung von Schwefel in Leuchtölen nach der Lampenmethode (Verbrennung des Öles in einer Dochtlampe, Absorption des gebildeten SO_2 durch H_2O_2 und Titration der entstandenen Schwefelsäure) wird wesentlich erleichtert,

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1777 (1951). Cities Service Oil Co. (Delaware), East Chicago, Ind.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 514 (1951). Standard Oil Co., Cleveland, Ohio.

[3] A. L. Conrad und M. S. Vigler, Analyt. Chemistry **21**, 585 (1949); vgl. diese Z. **131**, 148 (1950).

wenn man nach C. W. Brown[1] in das Absorptionsgefäß, das 3%iges Hydroperoxyd enthält, zwei Platinelektroden einbaut und die Leitfähigkeit der Absorptionslösung laufend mißt. Es ergibt sich eine praktisch lineare Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Säuregehalt der Absorptionslösung. Man wählt zweckmäßig Größe und Abstand der Elektroden so, daß die erhaltenen Milliamperezahlen bei direktem Strom und 1 Volt Spannung an den Elektroden gleich sind den Milliliterzahlen, die die Titration der Schwefelsäure mit 0,0624 n Lauge ergibt. Dadurch gewinnt man schon während der Verbrennung, unabhängig von weiteren chemischen Eingriffen, ein Bild vom Schwefelgehalt der Probe. Man weiß außerdem, wann die Verbrennung zu unterbrechen ist, um bei der Titration einen hinreichenden Verbrauch an Maßlösung zu erhalten (wenn das Milliamperemeter etwa 12—14 mA anzeigt). Die Titration ist überdies sehr rasch ausführbar, weil der zu erwartende Verbrauch angenähert bekannt ist. R. Lang.

Einen Apparat zur Dauerkontrolle des Toluolgehaltes von Raffinerieprodukten beschreiben B. W. Thomas, F. J. Faegin und G. W. Wilson[2]. Das Meßprinzip besteht darin, daß die Dielektrizitätskonstante eines flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches vom Prozentgehalt an den einzelnen Bestandteilen abhängt. Paraffine und Naphthene haben Dielektrizitätskonstanten unter 2,1, wogegen die von aromatischen Kohlenwasserstoffen über 2,28 liegen.

Die Messung geschieht folgendermaßen: Von den strömenden Kohlenwasserstoffen wird ein Teil abgezweigt und durch einen Thermostaten auf 40° C erwärmt. Das auf dieser Temperatur gehaltene Gemisch durchfließt einen Zylinderkondensator, der als Kapazität in einen selbsterregten elektrischen Schwingkreis geschaltet ist. Jede Kapazitätsänderung des Kondensators, hervorgerufen durch Änderung der Dielektrizitätskonstante des ihn durchfließenden Gemisches, ändert die Frequenz des Schwingkreises. Diese Frequenz wird einer anderen konstanten Frequenz überlagert. Die hierbei entstehenden Schwebungen steuern ein Registriergerät, welches auf einer scheibenförmigen Registriertrommel den Toluolgehalt aufzeichnet. Die Eichung und Überprüfung erfolgt mit bekannten Gemischen. Der Toluolanalysator, dessen hochfrequenztechnischer Aufbau eingehender beschrieben wird, gestattet die Ausführung von Analysen, die bis auf ± 1% Toluolgehalt genau sind. R. Lang.

Eine neue Methode zur Mikrobestimmung des Verseifungsäquivalentes beschreibt C. H. van Etten[3]. Sie besitzt den Vorteil fast allgemeiner Anwendbarkeit, weil sie sich ohne weiteres auch zur Untersuchung von beispielsweise leicht flüchtigen oder schwer verseifbaren Estern anpassen läßt. Die Verseifung erfolgt in dünnwandigen, 5—8 mm weiten und 50—60 mm langen Weichglasröhrchen, die vor der Benutzung schon an einem Ende zugeschmolzen sind. Bei festen Substanzen und hochsiedenden Flüssigkeiten wägt man etwa 0,05 Milliäquivalent ein, gibt 100—175 mg (genau gewogen) 1,0—1,3 n-Kaliumhydroxydlösung in Äthylenglykol und 0,1—0,3 ml (je nach Löslichkeit des Esters) 1-Propanol hinzu, zentrifugiert kurz (etwa 30 sec), damit sich alles am Boden absetzt, und schmilzt das offene Ende ebenfalls zu. Für leicht flüchtige Ester benutzt man Röhrchen mit einer ziemlich engen Capillare in der Mitte, durch die man Substanz und Reagens unter Zentrifugieren einfüllt. Die zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt man normalerweise 1 Std im Trockenschrank bei 100—105°, wobei man nach 15—30 min den Inhalt einmal gründlich durchmischt. Sodann läßt man sie in einen Erlenmeyer-Kolben gleiten, der neben 3 Tropfen Mischindicator (je 0,04%ige wäßrige Kresolrot- und Thymolblaulösung, 1:3 Vol.)

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1659 (1951). Socony-Vacuum Lab., Paulsboro, N. J.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1750 (1951). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1697 (1951). North. Reg. Res. Lab., Peoria, Ill. (USA).

10—15 ml mit 0,01 n-Natronlauge neutralisierten Äthanol enthält, zerdrückt die Röhrchen und titriert den KOH-Überschuß unter Ausschluß der Luftkohlensäure mit 0,01 n Salzsäure zurück. Ein unter denselben Bedingungen mitgelaufener Blindversuch liefert die mg KOH-Lösung, die 1 ml 0,01 n Salzsäure äquivalent sind. — An Stelle von Äthylenglykol kann man auch je nach Löslichkeit des zu untersuchenden Esters Diäthylenglykol, Wasser oder Äthanol zur Herstellung der Kaliumhydroxydlösung benutzen. — Bei schwer verseifbaren Estern kann man die Verseifungstemperatur und -zeit bis auf 160° C bzw. 15 Std erhöhen. — Die nach der neuen Methode gefundenen Verseifungsäquivalente reiner Ester wichen von den berechneten Werten im allgemeinen um nicht mehr als ± 1% ab. F. Neumann.

Natriumcarboxymethylcellulose in Waschmitteln bestimmt H. C. Black jr.[1] colorimetrisch mit Anthron. Man löst 1 g Waschmittel im Verlauf von 2 bis 3 Std zu 100 ml in 60 volumprozentiger Schwefelsäure und filtriert nötigenfalls von ungelösten Bestandteilen ab. Einen höchstens 1 mg Natriumcarboxymethylcellulose enthaltenden Teil der Lösung pipettiert man in einen 50 ml-Meßkolben, gibt dazu 30 ml einer Anthronlösung, die man durch Auflösen von 1 g Anthron in 1 l 95%iger Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 60 Vol% H_2SO_4 hergestellt hat, erwärmt 15 min in einem siedenden Wasserbad, um die grüne Färbung hervorzurufen, kühlt ab, verdünnt mit 60 Vol%iger Schwefelsäure auf 50 ml und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 625 mμ. Zur Auswertung stellt man sich auf dieselbe Weise eine Eichkurve mit verschiedenen Mengen einer Lösung von 0,1 g reiner Natriumcarboxymethylcellulose gleichen Substitutionsgrades in 60 Vol%iger Schwefelsäure auf halblogarithmischem Papier her.

Die Anthronlösung soll vor der Verwendung mindestens 4 Std alt sein, bleibt aber kaum länger als 24 Std brauchbar. — Bei 15 min langem Erhitzen im Wasserbad erreicht die Grünfärbung ihre größte Stärke und behält sie nach dem Abkühlen viele Stunden unverändert. — Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von 60 auf 70—80 Vol% beschleunigt die Farbstoffbildung beim Erhitzen und verstärkt die Farbe auf rund das Doppelte, was bei geringem Gehalt an Carboxymethylcellulose von Vorteil ist. — Bei gleichen Einwaagen wirkt sich steigender Substitutionsgrad der Carboxymethylcellulose in rasch abnehmender Farbstärke aus, weshalb man Eichkurven für verschiedene Substitutionsgrade aufstellen und den Substitutionsgrad der zu untersuchenden Proben kennen oder vorher bestimmen muß, z. B. nach der Methode von A. Z. Conner und R. W. Eyler[2]. F. Neumann.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Methylcellulose mit Anthron benutzen E. P. Samsel und R. A. de Lap[3] die Methode von H. C. Black jr.[4]. 1 ml Analysenlösung mit 50—400 mg Methylcellulose l verdünnt man mit Wasser auf 5 ml, vermischt mit 10 ml einer Lösung von 0,05 g Anthron in 100 ml 95%iger Schwefelsäure, läßt die warm gewordene Mischung 10 min stehen und mißt die Lichtdurchlässigkeit der grüngefärbten Lösung bei 625 mμ, wobei man den Blindwert von 5 ml Wasser mit 10 ml Reagens berücksichtigt. Den Methylcellulosegehalt entnimmt man einer mit einem reinen Präparat hergestellten Eichkurve. Zur Abtrennung störender Substanzen wie Stärke, Zucker, Carboxymethylcellulose und anderer Cellulosederivate macht man sich die Tatsache zunutze, daß Methylcellulose sich in kaltem

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1792 (1951). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Penns Grove, N. J.

[2] Analyt. Chemistry **22**, 1129 (1950); vgl. diese Z. **132**, 445 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1795 (1951). The Dow Chemical Co., Midland, Mich.

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1792 (1951); vgl. das vorhergehende Referat.

Wasser auflöst, bei 85—95° C aber fast vollständig wieder ausfällt. Bei Beleganalysen angewandte Methylcellulose konnte mit einem relativen Fehler von — 5% wieder gefunden werden. F. Neumann.

Farbreaktionen zum qualitativen Nachweis von Lewisit und Äthyldichlorarsin werden von J. H. Yoe und E. C. Cogbill[1] angegeben.

Der Nachweis erfolgt durch Befeuchten von Teststreifen mit einem kleinen Tropfen des zu prüfenden Reizstoffes und nachfolgendem Eintauchen des befeuchteten Streifenendes in Natronlauge von bestimmter Konzentration (Tabelle). Die hierbei auftretenden Färbungen sind charakteristisch für Lewisit und/oder Äthyldichlorarsin und ermöglichen ferner eine Unterscheidung dieser arsenhaltigen Verbindungen von den Senfölreizstoffen, die mit den von den Verfassern untersuchten 15 Reagenzien keine typischen Farbreaktionen liefern. Die Zeitdauer bis zum Auftreten einer Färbung nach der alkalischen Behandlung beträgt meist nur wenige Sekunden, jedoch nicht mehr als 30 sec. Die Teststreifen stellt man her durch Tränken von etwa 6 mm breiten Filtrierpapierstreifen (Whatman Nr. 1) mit Lösungen organischer Verbindungen, von denen sechs der wichtigsten in der Tabelle wiedergegeben sind.

Nr.	Reagens	Konz. der NaOH	Färbung mit Lewisit	Färbung mit Äthyldichlorarsin
1	2,4-Dinitro-6-chlorphenol, 20 mg/ml in Aceton	5 n	Orangegelb	Hellrot
2	8-Nitrochinolin, Äthylalkohol., ges.	5 n	Hellgelb	Dunkelpurpur
3	5- (oder 8-) Nitroisochinolin, 10 mg/ml in Äthylalkohol	5 n	Rotbraun	Dunkelpurpur
4	2-Chlor-3,5-dinitro-benzotrifluorid, 50 mg/ml in Aceton	5 n	Blaugrün	Hellbraun
5	m-Dinitro-benzoylenharnstoff, 15 mg/ml in 0,2 n NaOH	2,5 n	Hellrot	Gelber Teststreifen wird entfärbt
6	p,p′-Dinitro-stilben-o,o′-dinatriumsulfonat, Äthylalkohol., ges.	5 n	Purpurrot	Purpurrot

Die Reagenspapiere Nr. 1, 2 und 3 dienen zum Nachweis von Äthyldichlorarsin und zu seiner Unterscheidung von Lewisit und den Senfölreizstoffen.

Als spezifische Reagenzien für Lewisit gelten die Reagenspapiere Nr. 4 und 5. Papier Nr. 5 nimmt nach 20—30 sec eine hellrote Färbung an, die nach 30—50 sec in ein dunkles Rot übergeht. Senföle zeigen keine charakteristische Verfärbung. Bei der Einwirkung von Äthyldichlorarsin wird infolge des sauren Charakters der Arsenverbindung das an sich gelbe Reagenspapier an den betupften Stellen entfärbt.

Das Reagenspapier Nr. 6 gibt mit Lewisit *und* Äthyldichlorarsin sofort eine intensiv purpurrote Färbung. Senfölreizstoffe zeigen mit diesem Reagens keine Farbreaktion. Der Nachweis von Lewisit und Äthyldichlorarsin gelingt hierbei auch mit verdünnten alkoholischen Lösungen dieser Verbindungen durch Vermischen mit wäßriger Reagenslösung: 0,01 ml der alkoholischen Reizstofflösung versetzt man auf einer Tüpfelplatte mit 0,02 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Reagens Nr. 6

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 492 (1951). Univ. of Virginia, Charlottesville, Virginia, USA.

und fügt nach Mischung 0,03 ml 5 n Natronlauge hinzu; 30 μg Lewisit oder Äthyldichlorarsin erzeugen eine noch sichtbare Färbung. Die Dinitro-stilben-Verbindung Nr. 6 ist ferner als Reagens für den Nachweis von Lewisit- und Äthyldichlorarsin-Dampf in der Luft geeignet. Man tränkt „Florisil"[1], ein weißes körniges Adsorptionsmittel, mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Reagens Nr. 6, läßt trocknen und füllt die imprägnierte Masse in ein kurzes Glasrohr, wobei die Schichthöhe der mit Wattepfropfen festgelegten Reaktionsmasse 1 cm betragen soll. Vor dem Ansaugen der reizstoffhaltigen Luft befeuchtet man die Masse mit 5 n Natronlauge. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich noch 25 μg Lewisit oder 3 μg Äthyldichlorarsin in Konzentrationen von 0,04 mg/l durch eine noch sichtbare Verfärbung der Adsorptionsmasse nachweisen. B. Schühlein.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur. K. Hinsberg und R. Merten: *Chemische Bestimmungsmethoden im klinischen Laboratorium und ihre Auswertung in der Praxis.* VII, 291 S. mit 42 Abb. Verlag Urban & Schwarzenberg, München und Berlin 1952. Preis Ganzleinen DM 18,60.

Die Auswahl der mitgeteilten Methoden erfolgte in der Hinsicht, daß mit ihnen in möglichst einfacher Weise eine genügende Genauigkeit für klinische Zwecke erreicht wird. Gleichzeitig sind in jedem Kapitel sorgfältige diagnostische Auswertungen der erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Im einzelnen werden besprochen der Mineral- und Wasserhaushalt, der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fett-Stoffwechsel, ferner die Blut-, Gallen- und Harnfarbstoffe, die Leberfunktionsprüfungen, die Veränderung der Fermentaktivität. Das Kapitel Hormone und Vitamine beschränkt sich auf Schwangerschaftsreaktionen und die Bestimmung von Vitamin C, der Nachweis von Arzneistoffen auf die Bestimmung von Sulfonamiden und Barbitursäuren. Kurz wird auch auf die Untersuchung von Harn- und Nierensteinen eingegangen. Schließlich sind in einem abschließenden allgemeinen Teil Hinweise über Wägen, Zentrifugieren, Maßlösungen, Indicatoren, Colorimetrie, Polarisation und Gasanalyse zusammengestellt, denen Angaben über Blutentnahme, Entfernen von Eiweiß sowie Tabellen über die Zusammensetzung von Harn und Blut folgen. — Die Darstellung ist klar und übersichtlich, immer wieder stellt der Leser die große persönliche Erfahrung der Verfasser fest. Die Ausstattung ist vorzüglich. Das Buch wird daher weite Verbreitung finden.
A. Gehring.

Chlorid in Plasma und Urin kann man nach Ch. W. Carr[2] durch amperometrische Titration nach dem Verfahren von H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks[3] einfach, schnell und mit gleicher Genauigkeit (1%) wie nach anderen bewährten Methoden bestimmen. Bei Plasma (nicht aber bei Urin) kann man sogar auf den sonst notwendigen Zusatz von Gelatine verzichten, weil die Plasma-Eiweißstoffe selbst dafür sorgen, daß das gebildete Silberchlorid kolloidal verteilt bleibt. 1 ml Plasma oder Serum versetzt man in einem 100 ml-Becherglas nacheinander mit 21,5 ml Wasser, 2,5 ml konz. Salpetersäure und 25 ml Aceton und titriert mit 0,01 n Silbernitratlösung unter Benutzung einer rotierenden Platinelektrode. Wendet man nur 0,1 ml Plasma an, dann erhöht man die Acetonkonzentration, indem man nach

[1] Lieferfirma: Floridin-Company, Warren, Pennsylvania.

[2] Arch. Biochem. Biophysics **34**, 299 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minnesota.

[3] Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**, 355 (1946); vgl. diese Z. **128**, 318 (1948).

dem Verdünnen mit 8,5 ml Wasser und Ansäuern mit 1,5 ml Salpetersäure 20 ml Aceton hinzufügt. Fehlerbreite dann etwa 2%. — Vollblut und Muskelgewebe kann man auf diese Weise nicht ohne weiteres analysieren, weil ihr hoher Eiweißgehalt ausflockt und durch Verkleben der Platinelektrode die Erkennung des Titrationsendpunktes verhindert. F. Neumann.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut haben R. Fabre, R. Truhaut und F. Berrod[1] eine neue Methode ausgearbeitet, die noch geringere Mengen als bisher zu erfassen gestattet und sich deshalb besonders zur Ermittlung des „normalen" CO-Gehaltes eignet. Sie beruht auf der Diffusion von CO aus mit Schwefelsäure angesäuertem Blut in salzsaure Palladium(II)-chloridlösung, aus der nach der Gleichung $CO + PdCl_2 + H_2O = Pd + CO_2 + 2\,HCl$ elementares Palladium abgeschieden wird, das abgetrennt, wieder zu $PdCl_2$ gelöst und mit α-Nitroso-β-naphthol als rotbrauner Komplex gefällt wird. Der Niederschlag löst sich in Pyridin mit roter Farbe, deren Stärke von der Pd-Menge in einem Bereich entsprechend 0,2—3,0 ml CO in 100 ml Blut linear abhängt und colorimetrisch oder photometrisch bestimmt wird. — Von zwei hantelartig durch Schliffe verbundenen 50 ml-Glaskolben füllt man in den einen 3 ml Blut, 12 ml Wasser und 1 ml 10 Vol%ige Schwefelsäure, in den anderen 2 ml einer Lösung von 0,8 g $PdCl_2$ in 10 ml n Salzsäure + 90 ml Wasser. Das geschlossene Kolbenpaar läßt man bei Raumtemperatur (aber nicht unter 15° C) 4 Std um seine Längsachse mit 25—30 Umdrehungen pro Minute rotieren. Dabei diffundiert alles CO aus dem Blut in die Palladiumlösung hinüber. Man vermischt diese mit 5 ml aldehydfreiem 95%igen Alkohol zur besseren Zusammenballung des ausgeschiedenen Pd-Metalls, zentrifugiert, wäscht mit 5 ml 70%igem Alkohol und trocknet bei 100° C. Das Palladium löst man wieder mit wenig Königswasser, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 2 ml verdünnter Salzsäure auf (1 Vol. konz. Salzsäure + 9 Vol. Wasser) und verdünnt mit Wasser auf 5 ml. Hierauf fällt man durch Zusatz von 1 ml gesättigter α-Nitroso-β-naphthollösung in 50%iger Essigsäure unter Schütteln das Palladium als braunroten Komplex aus. Nach wenigstens 20 min zentrifugiert man, wäscht zweimal mit 50%igem Alkohol und löst den Niederschlag in 5 ml Pyridin. Die Rotfärbung ist mehrere Stunden beständig und wird unter Benutzung eines Blaufilters S 72 gemessen. Zur Auswertung dient eine mit bekannten Pd-Mengen hergestellte Eichkurve. Die Erfassungsgrenze liegt bei 25 μg Pd entsprechend 0,175 ml CO in 100 ml Blut. — In Fäulnis übergegangenes Blut gibt durch freiwerdenden Schwefelwasserstoff, der zu PdS-Abscheidung führt, zu hohe Werte. — Im Vergleich zur eudiometrischen Methode von M. Nicloux[2] gibt die neue bei niedrigen CO-Gehalten kleinere, aber wahrscheinlich richtigere Werte. F. Neumann.

Den Nichteiweißstickstoff im Blutserum bestimmt J. Goa[3] auf colorimetrischem Wege ohne Aufschluß nach der Methode von F. Rappaport und F. Eichhorn[4], bei der die Stickstoffverbindungen mit Hypobromit oxydiert werden. Überschüssiges Hypobromit macht auf Zusatz von Säure und Kaliumjodid Jod frei, das colorimetrisch bestimmt wird. Zur Enteiweißung des Blutes bedient man sich einer wäßrigen Lösung, die im Liter 4,48 g Natriumwolframat, 2 g Natriumcitrat, 6,4 g Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet), 22,4 ml 2 n Schwefelsäure und 2 g krist.

[1] Ann. pharmac. franç. **9**, 625 (1951). Faculté de Pharm. de Paris, Labor. de Toxicologie.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 947 (1913).

[3] Scand. J. Clin. laborat. Investig. **3**, 311 (1951). Sahlgren's Hospital, Gothenburg, Schweden.

[4] J. Lab. clin. Med. **32**, 1034 (1947).

Cadmiumsulfat enthält. Das Desaminierungsreagens setzt man der besseren Haltbarkeit wegen in zwei getrennten Lösungen an: 1. Man löst 47 g Borsäure, 13 g Natriumfluorid und 38,5 g Natriumhydroxyd in etwa 800 ml Wasser unter 5—10 min langem Sieden, kühlt ab, filtriert und verdünnt auf 1 l. 2. 22 g Kaliumbromid und 1,86 g Kaliumbromat werden in ungefähr 300 ml Wasser gelöst, mit 50 ml 2 n Schwefelsäure versetzt und auf 1 l verdünnt. Vor Gebrauch mischt man 9 Teile der ersten mit 1 Teil der zweiten Lösung. — Ausführung der Bestimmung: 0,2 ml Blut versetzt man zur Enteiweißung mit 5 ml der Wolframatlösung und filtriert nach 5 min. Zu 3 ml Filtrat gibt man 5 ml Desaminierungsreagens, läßt 5—10 min stehen, fügt 0,2 ml 30%ige Kaliumjodidlösung und 1 ml 5 n Salzsäure hinzu und mißt die Absorption des entstandenen Jods mit Filter S 47. Zur Auswertung stellt man sich auf dieselbe Weise eine Eichkurve mit genauen Einwaagen von Harnstoff her. — Die einzelnen Aminosäuren verbrauchen zwar auf je eine Aminogruppe verschiedene Mengen Oxydationsmittel, aber im Mittel gleichen sich die Abweichungen annähernd aus, außerdem ist Harnstoff die mengenmäßig wichtigste Nichteiweißstickstoffverbindung im Blutserum, weshalb man praktisch dieselben Werte erhält wie mit der Mikro-Kjeldahl-Methode und der Methode von Folin. F. Neumann.

Die colorimetrische Bestimmung von p-Aminosalicylsäure (PAS) in biologischen Flüssigkeiten gründet A. Sánchez[1] auf die Bildung eines Azofarbstoffes mit diazotiertem p-Nitranilin. Der Farbstoff ist in alkalischem Medium rotviolett, in schwefelsaurem gelb gefärbt. Die letzte Farbe ist beständig und wird mit Chloroform ausgeschüttelt und gemessen. 0,01 mg/3 ml Lösungsmittel können noch erfaßt werden. Das Verfahren ist eine Modifikation der von D. M. Tennent und M. L. Leland[2] angegebenen Methode. — *Ausführung*: 3 ml der in Wasser gelösten Probe und der Vergleichslösungen mit PAS von 25—125 μg werden mit 0,5 ml Alkohol und 1 ml Reagens gemischt. Nach Zugabe von 1 Tropfen 30%iger Natronlauge tritt eine rotviolette Färbung auf, die durch Zufügen von 3 Tropfen Schwefelsäure (1 + 3) in einen gelben Farbton umschlägt. Die saure Lösung wird anschließend colorimetriert. — Das Reagens wird hergestellt durch Mischen von 9 ml gesättigter, mit 1 Vol% konz. Schwefelsäure angesäuerter p-Nitroanilinlösung mit 1 ml 10%iger $NaNO_2$-Lösung. — Bei der Bestimmung von PAS *im Harn und Blut* (1—2 ml/100) führt Sánchez zuerst eine Fällung mit Carrez I und II im Harn und mit Trichloressigsäure im Blut durch. 1 ml des Filtrates wird dann colorimetriert. — Ammoniumsalze, Salicylsäure, p-Aminobenzoesäure beeinträchtigen die Reaktion nicht. Auch Streptomycin verursacht keine Störung, so daß die Bestimmung von PAS auch bei kombinierter Arzneimittelgabe angewandt werden kann. Irmgard Schweitzer.

Vitamine. *Für die Bestimmung von Vitamin A* aus Absorptionskurven hat S. J. Prokhovnik[3] ein verbessertes Ermittlungsverfahren der Morton-Stubbs Korrektur[4] angegeben. Wird der Absorptionswert E_1 bei der Wellenlänge λ_1 (möglichst im Absorptionsmaximum) gemessen und werden als Hilfsdaten die Absorptionswerte E_2 und E_3 bei λ_2 und λ_3 gemessen, die von E_1 etwa gleich weit entfernt liegen und möglichst die Bedingung $E_2 \simeq E_3$ erfüllen, so ist nach Morton-Stubbs:

$$E_{korr} = \frac{K}{K-1}\left(E_1 - \frac{\lambda_3-\lambda_1}{\lambda_3-\lambda_2}E_2 - \frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda_3-\lambda_2}E_3\right)$$

mit $K = E_1/E_2 = E_1/E_3$ für reines Vitamin-A. Die Berechnung dieser Korrektur

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **16**, 399 (1951). Facultad de C. Médicas, Buenos Aires.

[2] J. biol. Chemistry **177**, 873 (1949); vgl. diese Z. **131**, 233 (1950).

[3] Analyst. (London) **77**, 185 (1952). Nicholas Propriet. Ltd., South Melbourne (Australien).

[4] Morton, R. A., u. A. L. Stubbs: Biochem. J. **42**, 195 (1948); vgl. diese Z. **132**, 228 (1951); **137**, 63 (1952).

kann vereinfacht werden, wenn die Gleichung umgeformt wird, so daß E_{korr} nur noch als Funktion von Differenzen der Absorptionsmeßwerte erscheint. Mit $K = 1{,}16$ für $\lambda_1 = 328$, $\lambda_2 = 312$ und $\lambda_3 = 337$ mμ und Vitamin A-acetat in Isopropylalkohol erhält man dann

$$E_{korr} = 2{,}61\,(E_1 - E_2) + 4{,}64\,(E_1 - E_3).$$

Da die Differenzen stets relativ klein und auch bei großen Vitaminkonzentrationen von den Konzentrationen nur wenig abhängig sind, stellt diese „Differenzenformel" nicht nur eine einfache, sondern auch eine zuverlässige Ermittlung des Korrekturwertes sicher. K. Cruse.

Die mikrobiologischen Bestimmungsmethoden der Nicotinsäure und des Lactoflavins sind von L. Chevillard, R. Condemine, G. Guillot, C. Marnay und Y. Raoul[1] studiert worden. *Nicotinsäure* ist ein für die Entwicklung des Lactobacillus arabinosus unentbehrlicher Faktor. In bestimmten Konzentrationsgrenzen ist das Wachstum proportional der Menge an Nicotinsäure. Als Maß für das Wachstum und damit für die vorhandene Menge an Nicotinsäure dient entweder die titrierbare Säure der Kulturen oder der Grad der Trübung der Kulturen. Für die Bestimmung von *Lactoflavin* wird Lactobac. casei herangezogen und in ähnlicher Weise verfahren. L. Acker.

Zur Bestimmung von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid nebeneinander kann nach J. P. Sweeney und W. L. Hall[2] die Reaktion mit Bromcyan und Kupplung mit Sulfanilsäure dienen. Die entstandene Farbe wird bei 430 mμ gemessen. Nicotinsäure gibt bei dieser Wellenlänge eine ungefähr doppelt so große Extinktion wie Nicotinsäureamid. In einer zweiten Probe überführt man das Nicotinsäureamid durch Hydrolyse in Nicotinsäure, mißt wieder die Extinktion nach Durchführung der Bromcyan-Sulfanilsäurereaktion und findet so die Summe von Nicotinsäure und Amid. Aus den Meßwerten können die beiden Komponenten unter Verwendung entsprechender Standardwerte berechnet werden. — *Ausführung.* Man extrahiert die zu untersuchende Probe (Tabletten, Kapseln usw.) mit heißem Wasser und verdünnt zu einer Konzentration von etwa 100 μg/ml Nicotinsäure + Nicotinsäureamid. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml konz. Salzsäure, verdampft bis auf 2 ml und verdünnt dann mit 50—75 ml Wasser. Hierauf macht man mit NaOH-Lösung gegen Bromthymolblau gerade alkalisch (auf Tüpfelplatte prüfen) und bringt auf ein Volumen, das einer Gesamtnicotinsäurekonzentration von ungefähr 10 μg/ml entspricht. Weitere 10 ml der oben erhaltenen Stammlösung verdünnt man ohne zu hydrolysieren auf das gleiche Volumen. Je 1 ml der Lösungen versetzt man in kleinen Röhrchen unter Drehen mit 1,5 ml Wasser, 0,5 ml 1:50 verdünntem Ammoniakwasser, 5 ml 10%iger Bromcyanlösung und unmittelbar darauf mit 2 ml 10%iger Sulfanilsäurelösung, die mit Ammoniak auf p_H 4,5 gebracht wurde. Die Ablesung bei 430 mμ erfolgt nach 1,5—2 min. Gleichzeitig werden Blindproben mit den Reagenzien sowie Standardlösungen von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (10 μg/ml) ebenso untersucht. — Verwendet man als Kupplungsreagens an Stelle der Sulfanilsäure *2-Naphthylamin-1-sulfosäure* (Tobias-Säure), so gibt Nicotinsäure Orangefärbung, Nicotinsäureamid aber Rosafarbe. Man kann dieses Verhalten zur qualitativen Unterscheidung der beiden Stoffe verwenden. Die Reaktion wird in einer mit Dihydrogen-monohydrogenphosphat gepufferten Lösung ausgeführt. A. Kurtenacker.

[1] Ann. Nutrit. Aliment. **6**, 185 (1952). Centre Nat. des Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 983 (1951). Food and Drug Adminstr., Federal Security Agency, Washington.

Über eine neue Möglichkeit zur colorimetrischen Bestimmung von Vitamin B_6 berichten J. P. Sweeney und W. L. Hall[1]. Sie benützen die bei der Bestimmung der *Nicotinsäure* viel verwendete *Reaktion mit Bromcyan* und anschließender Kupplung mit einem aromatischen Amin zu einem Farbkomplex. Durch Erhitzen von Vitamin B_6 mit Schwefelsäure und Selen entsteht *Pyridin-3,5-dicarbonsäure*, die in ähnlicher Weise wie Nicotinsäure reagiert. Zur Entfernung der störenden Nicotinsäure, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Selen unverändert bleibt, wird vorher bei p_H 7 an Zeolith „Decalso" getrennt, wobei B_6 adsorbiert wird, während Nicotinsäure frei durchläuft. Die Elution erfolgt mit heißer Kaliumchloridlösung oder noch besser mit heißer n Ammoniaklösung. Das zur Trockne gedampfte Eluat wird dann mit Schwefelsäure und Selen erhitzt. In Zusatzversuchen wurden 90—103% des eingesetzten Vitamins wiedergefunden. L. Acker.

Über die Mikrobestimmung von Cyan in Vitamin B_{12} berichten H. G. Wijmenga und B. Hurenkamp[2]. Unter der Einwirkung von Licht in saurer Lösung wird aus dem Vitamin Cyanid abgespalten, ein Vorgang, den die Verfasser durch Annahme des Gleichgewichtes

$$B_{12} = [B_{12b}\,CN] \underset{\text{Dunkel} + CN^-}{\overset{\text{Licht} + H^+}{\rightleftharpoons}} B_{12b} + CN^-$$

erklären. Zur Bestimmung der entwickelten HCN-Menge werden 100—200 μg Vitamin B_{12} in 4 ml 0,001 n Schwefelsäure gelöst und mit einer Philips ML 300-Lampe zugleich mit einer Blindprobe in 8 cm Abstand belichtet. Nach 4 Std wird ausgeschaltet und durch die Lösung ein kräftiger N_2-Strom 20 min lang geleitet. Das Gasgemisch wird in 3 ml Reagens nach W. A. Robbic und P. J. Leinfelder[3], bestehend aus $CuSO_4$, Na_2HPO_4 und Phenolphthalin geleitet. HCN wird absorbiert, wobei Cu^{II} zu Cu^{I} reduziert und die entsprechende Menge Phenolphthalin zu Phenolphthalein oxydiert wird. Nach erneuter Belichtung (1 Std) setzt man der Reagenslösung 1 ml 0,05 n Natronlauge zu und mißt die Extinktion der roten Lösung bei 551 mμ. Nach Abzug der Extinktion der Blindlösung liest man aus einer Eichkurve die HCN-Menge ab. — Zur Bestimmung der letzten Reste HCN belichtet man nochmals 1 Std lang, leitet neuerlich 20 min Stickstoff durch und verfährt weiter wie angegeben. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß aus 1 Mol Vitamin B_{12} 1 Mol HCN entwickelt wird[4]. H. Freytag.

Für die mikrobiologische Bestimmung des B_{12}-Vitamine mit Euglena gracilis var. bacillares geben H. C. Heinrich und H. Lahann[5] eine hochempfindliche spektrophotometrische Auswertungsmethode an. Sie pipettieren 4(—8) ml der Testkultur in einen spitzen Zentrifugenbecher und zentrifugieren 3 min bei 15000 U/min. Nachdem die abgeschleuderten Algenzellen 1—2mal auf der Zentrifuge mit destilliertem Wasser gewaschen sind, werden sie 2mal mit je 2 ml Alkohol (bzw. Aceton) extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit Alkohol bzw. Aceton auf 5 ml aufgefüllt. Die Auswertung erfolgt mit dem Photometer Eppendorf unter Verwendung des Filters 436 mμ. Der Anwendungsbereich der Methode liegt zwischen 0,001 und 100×10^{-12} g Vitamin B_{12}/ml. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 10^{-15} g B_{12}/ml. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von antibiotischen Mitteln im Nährmedium ist mit Chlorophyllverlust zu rechnen, so daß die Bestimmung hier nur nach der Auszählmethode erfolgen kann. L. Acker.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 479 (1952). Fed. Secur. Agency, Washington.
[2] Chem. Weekbl. **1951**, 217 [Holländisch]. N. V. Organon, Oss.
[3] J. ind. Hyg. Toxicol. **27**, 136 (1945).
[4] Ein ähnliches Bestimmungsverfahren vgl. diese Z. **137**, 314 (1952).
[5] Z. Naturforsch. **7b**, 417 (1952). Univ. Hamburg.

Mit der Vitamin C-Bestimmung in Extrakten der Walnuß (Juglans regia) beschäftigt sich C. DAGLISH[1] in einer Reihe von Arbeiten. In den Extrakten ist eine die Vitamin C-Bestimmung störende Substanz vorhanden, die als 5-Glucosid des Hydrojuglons (1, 4, 5-Trioxynaphthalins) identifiziert wurde. Die Substanz zeigt ebenso wie Ascorbinsäure ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Ultraviolett, auf Grund dessen sie auch bestimmt werden kann. Die Absorptionsmaxima liegen bei 225, 308, 326 und 341 mμ. Der Verfasser untersuchte dann auch sehr eingehend die Absorptionsverhältnisse von reinen *Ascorbinsäurelösungen* mit 10 μg/ml Ascorbinsäure in gepufferten Lösungen im p_H-Bereich 0—11 mit und ohne Zugabe von KCN-Lösung. Die Absorptionskurven der verschiedenen p_H-Bereiche schneiden sich bei 250 mμ in einem Punkt, in welchem der Extinktionskoeffizient den Wert $E\,{}^{1\%}_{1\,cm} = 485{,}3$ hat. Die Walnußextrakte, in denen die Ascorbinsäure bestimmt wird, sind oberhalb $p_H = 5$ unstabil (DAGLISH[1]), so daß für die Versuche Pufferlösungen von p_H 3,0 und 4,6 gewählt wurden. Zur Verwendung kamen 2 ml eines frisch hergestellten Extraktes, die mit 0,01 n Salzsäure bis auf 10 ml verdünnt und zur Fällung und Koagulation von Chlorophyll und anderen in Wasser unlöslichen Bestandteilen stark abgekühlt wurden. Die klare Lösung wird zu den Pufferlösungen mit ausreichend KCN-Lösung (1 mg/ml) bis zu Erreichung einer Konzentration von 10 μg/ml gegeben. Die Absorption wird zwischen 245 und 265 mμ gemessen. Die mit dieser spektrophotometrischen Meßmethode gefundenen Werte liegen in guter Übereinstimmung mit der Titrationsmethode mit Indophenol.

Zur Bestimmung von Vitamin D geben J. L. FONTÁN-CANDELA, V. VILLAR-PALASI und A. SANTOS-RUIZ[2] folgende Arbeitsvorschrift: Man versetzt eine alkoholische Lösung von Vitamin D_2 mit 0,5 ml einer Lösung von 1 g Furfurol in 100 ml Äthylalkohol, ergänzt mit Alkohol zu den Volumen von 2,5 ml und fügt tropfenweise 1 ml Schwefelsäure zu, wodurch der Farbton von rot über violett nach blau führt. Diese Lösung, die ein Volumen von 3,5 ml haben soll, wird in eine Mischung von 400 ml Schwefelsäure in 1000 ml Äthylalkohol gegeben, wobei dieselbe Farbtonbildung zu beobachten ist. Nach 2 min wird colorimetriert oder photometriert. Die Bestimmungen wurden in einem KLETT-SUMMERSON-Photometer vorgenommen. Der Vitamin D_2-Gehalt wird einer unter den gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve entnommen.

Die Gegenwart von Vitamin A wirkt nicht störend ein. Mit der gleichen Methodik lassen sich *β-Carotin*, *Cholesterin*, *Cholsäure*, *Desoxycholsäure*, *Ergosterin* und *β-Sitosterin* bestimmen. E. BAERTICH.

---

[1] DAGLISH, C., N. BAXTER und F. WOKES, Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **21**, 349 (1948); C. DAGLISH, Biochem. J. **47**, 452, 458 (1950); **49**, 635 (1951). Ovaltine Res. Lab., Kings Langley, Herts.

[2] An. Soc. espan. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 609 (1950). Secc. Bioquim., Inst. Español de Fisiol. y Bioquim., Madrid.